



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**Estudio Reológico de Polibutadienos y
Polibutadienos Parcialmente Hidrogenados Modelo**

Ing. Guillermo A. Cassano

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2010

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre 1993 y 1997 y analizados y actualizados a 2010, bajo la dirección de la Dra. Lidia M. Quinzani, Profesora Asociada de la Universidad Nacional del Sur e Investigadora Independiente del CONICET.

[Firma del Alumno]



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la calificación de(.....)

Dedicatoria

***A mi familia, de la que provengo y la que formé
A María Gabriela, que no pudo compartir mi alegría***

Agradecimientos,

Antes que nada, deseo agradecer especialmente a la Doctora Lidia María Quinzani, sin cuyo apoyo, dedicación y perseverancia no hubiera sido posible la culminación de este trabajo.

También quiero agradecer al grupo de Investigadores y Profesores de la Planta Piloto de Ingeniería Química, quienes tanto colaboraron en mi formación, y entre ellos al Dr. Enrique Vallés, fundamentalmente por sus aportes en el estudio de los polibutadienos parcialmente hidrogenados modelo.

Quiero agradecer en particular al grupo de Polímeros del PLAPIQUI, con quienes compartí unos años inolvidables y quienes en todo momento me dieron su colaboración y asistencia, en especial al Lic. Rodolfo Dionisi por su contribución en la caracterización de algunos materiales, al Dr. Jorge Ressia por la ayuda e intercambio de ideas mientras compartimos oficina y al Dr. Leandro Roth por su aliento en estos últimos tramos del trabajo.

A Petroquímica Cuyo, a través del Ing. Alberto Benito y del Ing. José Nicolini, quienes me facilitaron la posibilidad de viajar y poder preparar la defensa de esta tesis con comodidad.

No quiero dejar de mencionar al grupo de becarios con los que compartimos cursos, mates, fútbol, asados y discusiones (no necesariamente en ese orden), que sin duda también colaboraron para que esos años sean inolvidables.

También quiero agradecer a mis padres, quienes tanto me alentaron para que terminara este trabajo, y a mi esposa Cecilia e hijos (Santiago, Manuela y Lucía), que no sólo me alentaron sino que me entendieron (y aguantaron) en estos años.

Por último, quiero expresar mi gratitud hacia el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo de investigación.

RESUMEN

Los resultados del trabajo de investigación que se presentan en esta tesis representan un aporte al entendimiento de la relación entre estructura y propiedades de polímeros. En este sentido, el objetivo principal del presente trabajo ha sido contribuir al entendimiento de la reología no-lineal de polímeros de diferentes arquitecturas moleculares analizando su comportamiento en flujos de corte, lineales y no-lineales, a la luz de algunos modelos reológicos seleccionados, derivados a partir de diferentes teorías.

Con este objetivo, se sintetizaron polibutadienos lineales y en estrella modelo mediante la técnica de polimerización aniónica. En todos ellos se mantuvo constante la microestructura (proporción de isómeros que constituyen las macromoléculas) variándose el peso molecular entre aproximadamente 10 y 100 kg/mol.

El estudio reológico incluye la medición de funciones materiales de corte en flujos en estado estacionario y transitorios, en un rango amplio de temperaturas, y siempre dentro del régimen de materiales altamente entrelazados. Tanto las funciones materiales medidas como los parámetros calculados a partir de ellas fueron analizados en función de las características estructurales de los polímeros, la temperatura y las variables de flujo (deformación, velocidad de deformación, etc.).

El comportamiento viscoelástico lineal, caracterizado por los módulos dinámicos, se ajustó con el *modelo de Maxwell* multimodal que permite determinar los coeficientes $\{\eta_i, \lambda_i\}$ que componen el espectro de relajación discreto de cada material en el rango de caracterización experimental. El comportamiento no-lineal se analizó con el *modelo de White y Metzner* (que es una generalización empírica del *modelo de Maxwell Convectivo* proveniente de los modelos llamados cuasi-lineales), el *modelo de Giesekus* (proveniente de teorías cinéticas de soluciones diluidas), y los *modelos de Wagner y de Phan-Thien y Tanner*, ambos provenientes de la teoría de redes para polímeros en estado fundido. Los coeficientes particulares de estos modelos fueron calculados por ajuste de las funciones viscométricas. Las predicciones que los distintos modelos hacen de las funciones materiales correspondientes a los flujos transitorios de inserción de flujo de corte y de relajación de tensiones después de un desplazamiento súbita fueron entonces comparadas con las mediciones experimentales. La dependencia de los parámetros de ajuste de los modelos con las características moleculares de los polímeros sintetizados muestra que todos los polímeros, lineales y en estrella, presentan comportamiento reológico no-lineal muy similar, a pesar de las notables diferencias en el comportamiento viscoelástico lineal entre estas dos arquitecturas moleculares.

Complementariamente, se analizó la estructura y el comportamiento reológico de los materiales resultantes de la hidrogenación parcial del polibutadieno. Los resultados demuestran que este proceso se produce de forma que durante la adsorción de las moléculas en la superficie del catalizador, éstas hidrogenan ~89% de sus dobles enlaces. Es por esto que en la hidrogenación parcial se generan mezclas inmiscibles de polímero ~89% saturado y polibutadieno no hidrogenado. Los materiales resultaron ser termo-reológicamente complejos y presentaron módulos elásticos relativamente altos a baja frecuencia, como suele ocurrir en mezclas inmiscibles debido a la presencia de la interfase. El cálculo de los espectros de relajación discretos de estas mezclas permitió determinar el modo de relajación lento correspondiente a la dinámica de la interfase.

ABSTRACT

The results of the research work presented in this thesis represent a contribution to the comprehension of the relationship between the structure and properties of polymers. In that sense, the main objective of the present work has been to contribute to the understanding of the non-linear rheological behavior of polymers of different molecular architectures analyzing their behavior in shear flows, linear and non-linear, at the light of selected rheological models that have been derived from different theories.

At the light of this objective, linear and star model polybutadienes were synthesized using anionic polymerization technique with molecular weights were in the range between approximately 10 and 100 kg/mol. All the materials have the same microstructure (proportion of isomers that constitute the macromolecules).

The rheological study includes the determination of the shear materials functions associated to steady-state and transient flows, in a large range of temperatures, and always in the regime of highly entangled materials. The material functions, as well as the parameters determined from them, were analyzed as a function of the structural characteristics of the polymers, temperature and flow variables (like deformation, shear rate, etc.).

The linear viscoelastic behavior of the polymers, characterized through the dynamic moduli, was modeled with the multimode *Maxwell model*, determining the $\{\eta_i, \lambda_i\}$ coefficients that constitute the discrete relaxation spectrum of each material in the experimental range covered. The non-linear behavior was analyzed with the *White Metzner model* (which is an empiric generalization of the *Convective Maxwell model* that comes from de so called quasi-linear models), the *Giesekus model* (originated in kinetic theories of dilute solutions), and the *Wagner* and *Phan-Thien and Tanner* models, both derived from the network theory for molten polymers. The coefficients of these models were calculated adjusting the viscometric functions to their predictions. The materials functions predicted by the different models, corresponding to start-up and step-strain transient shear flows, were then compared to the experimental data. The dependency of the adjusted parameters of the different models to the molecular characteristics of the synthesized polymers shows that all the polymers, linear and stars, present very similar rheological behavior, even though the linear viscoelastic behavior of these two different molecular architectures are very different.

As a complement, the structure and rheological behavior of partially hydrogenated polybutadienes were analyzed. The results show that the hydrogenation proceeds in such a way that during the adsorption of the molecules to the catalyst surface, ~89% of their double bonds hydrogenate. For this reason, the partial hydrogenation of polybutadiene generates an immiscible blend of a ~89% saturated polymer and non-hydrogenated polybutadiene. These materials turn out to be thermo-rheologically complex and displayed dynamic moduli relatively large at low frequencies, as it is frequently found in immiscible polymer blends due to the presence of the interphase. The calculation of the discrete relaxation spectra of these blends allowed the evaluation of the relatively large relaxation time that corresponds to the dynamic of the interphase.

Indice de Contenidos

<i>Indice de Figuras</i>	v
<i>Indice de Tablas</i>	xii
Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Breve historia de los polímeros y su mercado	2
1.2. Polímeros modelo y estructuras moleculares	5
1.3. Caracterización reológica	8
1.4. Objetivos y organización de la tesis	12
<i>Referencias</i>	13
Capítulo 2: Reología	16
2.1. Balances de conservación	17
2.2. Funciones materiales	18
2.2.1. Flujo de corte en estado estacionario	20
2.2.2. Flujos de corte no-lineales dependientes del tiempo	21
2.2.3. Flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud	23
2.3. Métodos experimentales para la determinación de las funciones materiales de corte	26
2.4. Efecto de la temperatura sobre las funciones materiales	29
2.5. Efecto de la estructura molecular sobre los parámetros reológicos	32
2.5.1. Viscosidad a velocidad de corte nula	32
2.5.2. Primer coeficiente de tensión normal a velocidad de corte nula	35
2.5.3. Capacidad recuperable de estado estacionario	35
2.5.4. Módulo de plateau	36
2.6. Ecuaciones constitutivas	37
2.6.1. Modelos viscoelásticos lineales	38
2.6.2. Modelos viscoelásticos cuasi-lineales	41
2.6.3. Modelos viscoelásticos no-lineales	43

2.6.4. Modelos de multimodos	48
<i>Referencias</i>	51
<i>Capítulo 3: Síntesis y Caracterización Molecular</i>	54
3.1. Síntesis de polímeros	55
3.1.1. Síntesis aniónica	56
3.1.2. Síntesis aniónica de polibutadieno	58
3.2. Metodología de síntesis	60
3.3. Purificación y manejo de reactivos	61
3.3.1. Solventes	61
3.3.2. Monómero	62
3.3.3. Iniciador	62
3.3.4. Terminadores	64
3.3.5. Balones de purga	64
3.4. Procedimiento de polimerización	65
3.5. Caracterización molecular	67
3.5.1. Espectroscopia de Infrarrojo	67
3.5.2. Viscosimetría	70
3.5.3. Cromatografía por permeación de geles	71
3.5.4. Dispersión de luz de bajo ángulo (LALLS)	76
<i>Referencias</i>	81
<i>Capítulo 4: Caracterización Reológica de Polibutadienos Lineales y en Estrella</i>	83
4.1. Viscoelasticidad lineal de polibutadienos lineales modelo	85
4.1.1. Revisión bibliográfica	85
4.1.2. Resultados experimentales	89
4.2. Viscoelasticidad lineal de polibutadienos en estrella modelo	98
4.2.1. Revisión bibliográfica	98
4.2.2. Resultados experimentales	104
4.3. Viscoelasticidad no-lineal. Ensayos de corte	119

4.3.1.	Revisión bibliográfica	119
4.3.2.	Resultados experimentales de flujo de corte en estado estacionario	123
4.3.3.	Resultados experimentales de inserción de flujo de corte	128
4.3.4.	Resultados experimentales de ensayos de desplazamiento súbito	134
4.4.	Conclusiones	138
	<i>Referencias</i>	142
Capítulo 5: Modelado del Comportamiento Reológico de Polibutadienos Lineales y en Estrella		145
5.1.	Viscoelasticidad lineal	146
5.1.1.	Polibutadienos lineales	146
5.1.2.	Polibutadienos en estrella	154
5.1.3.	Curvas maestras con el peso molecular	161
5.2.	Viscoelasticidad no-lineal. Ensayos de corte	164
5.2.1.	Determinación de los coeficientes no-lineales de los modelos	164
5.2.2.	Predicción de los modelos en los ensayos de inserción de flujo de corte	169
5.2.3.	Predicción de los modelos en los ensayos de desplazamiento súbito	177
5.3.	Conclusiones	180
	<i>Referencias</i>	184
Capítulo 6: Caracterización Físico-Molecular de Polibutadienos Parcialmente Hidrogenados		185
6.1.	Hidrogenación. Fundamentos	186
6.2.	Hidrogenación parcial de fracciones de PB	189
6.3.	Caracterización y discusión	189
6.3.1.	Grado de hidrogenación global	189
6.3.2.	Espectroscopia Raman	191
6.3.3.	Extracción de fracciones solubles	193
6.3.4.	Distribución de pesos moleculares	195
6.3.5.	Análisis térmico	197
6.3.6.	Estructura de fase de los PHPBs	200

6.4.	Conclusiones	202
	<i>Referencias</i>	204
Capítulo 7: Caracterización Reológica de Polibutadienos Parcialmente Hidrogenados		206
7.1.	Comportamiento reológico de mezclas inmiscibles. Generalidades	207
7.2.	Método experimental	208
7.3.	Caracterización reológica	209
	7.3.1. Polibutadieno	209
	7.3.2. Polibutadieno totalmente hidrogenado	211
	7.3.3. Polibutadienos parcialmente hidrogenados	214
7.4.	Modelado de los resultados viscoelásticos lineales	220
7.5.	Conclusiones	228
	<i>Referencias</i>	229
Capítulo 8: Conclusiones y Trabajo Futuro		231
Anexo: Reómetros		246

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Evolución del consumo volumétrico mundial de plásticos y acero en las últimas seis décadas	3
Figura 1.2 - Composición de la producción de plásticos en base a su complejidad/costo	4
Figura 1.3 - Representación esquemática de estructuras ramificadas en forma de estrella (stars), <i>Hs</i> y peines (combs)	7
Figura 2.1 - Esquema del flujo de corte simple	19
Figura 2.2 - Esquemas que muestran el comportamiento típico de diversas funciones materiales de líquidos poliméricos homogéneos	21
Figura 2.3 - Esquema de las geometrías de <i>cono</i> y <i>plato</i> y <i>platos paralelos</i>	27
Figura 2.4 - Ejemplo de predicciones de las funciones viscométricas de los modelos provenientes de teorías moleculares para $\lambda=1$ s y $\eta_0=1$ Pa.s	48
Figura 2.5 - Ejemplo de predicciones de $\eta^+(t, \dot{\gamma}_0)/\eta(\dot{\gamma}_0)$ de los modelos provenientes de teorías moleculares para $\lambda=1$ s y $\eta_0=1$ Pa.s	48
Figura 2.6 - Descomposición espectral de los módulos dinámicos del LDPE "Melt 1" según los coeficientes listados en la Tabla 2.2	51
Figura 3.1 - Esquema del rack utilizado en la síntesis de PB	61
Figura 3.2 - Equipo utilizado para fraccionar el iniciador	63
Figura 3.3 - Equipo para el fraccionamiento de <i>n</i> -butil-litio	65
Figura 3.4 - Reactor de polimerización	66
Figura 3.5 - Cromatograma del polímero en estrella PB79S, y curvas gaussianas de ajuste de materiales lineal y en estrella	75
Figura 3.6 - Pesos moleculares promedio en peso presentados relativos a los M_v determinados por viscosimetría.	78
Figura 4.1 - Módulo elástico de los PBs lineales a $T_0=27^\circ\text{C}$	90
Figura 4.2 - Módulo viscoso de los PBs lineales a $T_0=27^\circ\text{C}$	90
Figura 4.3 - Factores de corrimiento a_T de los PBs lineales y en estrella	91
Figura 4.4 - Factores de corrimiento a_T de los PBLs, y ajustes con el modelo WLF	91
Figura 4.5 - Factores de corrimiento b_T de los PBLs	92

Figura 4.6 - Viscosidad a velocidad de corte nula de los PBLs en función de los pesos moleculares determinados con diferentes técnicas experimentales.	94
Figura 4.7 - Módulo de pérdida reducido en función de la frecuencia reducida de los PBLs a $T_0=27^\circ\text{C}$	96
Figura 4.8 - J_e^0 y G_N^0 de los PBLs en función del peso molecular	97
Figura 4.9 - Módulo elástico de los PBEs a $T_0 = 27^\circ\text{C}$	105
Figura 4.10 - Módulo viscoso de los PBEs a $T_0 = 27^\circ\text{C}$	105
Figura 4.11 - Factores de corrimiento a_T de los PBEs y ajustes con el modelo WLF	106
Figura 4.12 - Factores de corrimientos a_T de los PBEs y sus precursores lineales, y ajuste de estos datos con el modelo de Arrhenius	107
Figura 4.13 - Factores de corrimiento b_T de los PB en estrella	109
Figura 4.14 - Viscosidad a velocidad de corte nulo de los PBEs en función del peso molecular de dos de sus ramas ($2M_a$) y de los PBLs en función de M_v	111
Figura 4.15 - Producto de la viscosidad a velocidad de corte nulo de los PBEs y $(M_d/M_e)^{-0.5}$ en función del número de entrelazamientos por rama (M_a/M_e). La pendiente de la recta de ajuste, v' , es de 0.46	111
Figura 4.16 - Módulo de pérdida reducido de los PBEs en función de frecuencia reducida a $T_0 = 27^\circ\text{C}$	111
Figura 4.17 - Capacidad recuperable de estado estacionario a $T_0 = 27^\circ\text{C}$ de los PBEs en función del peso molecular	111
Figura 4.18 - Curvas maestras de los módulos dinámicos del polímero PB79S y de las mezclas obtenidas a partir de él	114
Figura 4.19 - Factores de corrimiento a_T de los polímeros de la Fig. 4.18 y ajustes con el modelo WLF	114
Figura 4.20 - Viscosidad a velocidad de corte nula del PB79S y las mezclas con PB29L, en función de la concentración de éste último, y extrapolación usando la RML	116
Figura 4.21 - Capacidad recuperable de estado estacionario del PB79S y las mezclas en función de la fracción de PB29L precursor	118
Figura 4.22 - Máximo en el módulo de pérdida y frecuencia a la que se produce el máximo en función de la concentración de polímero lineal precursor en PB79S y mezclas con PB29L	118
Figura 4.23 - Curvas maestras de la viscosidad de los PBLs en función de la velocidad de corte, y datos dinámicos según la regla de Cox-Merz	124

Figura 4.24 - Curvas maestras del primer coeficiente de tensión normal de los PBLs, y datos dinámicos según la regla de Laun	125
Figura 4.25 - Curvas maestras de la viscosidad de los PBEs en función de la velocidad de corte a $T_0 = 27^\circ\text{C}$, y datos dinámicos según la regla de Cox-Merz	127
Figura 4.26 - Curvas maestras del primer coeficiente de tensión normal de los PBEs a $T_0 = 27^\circ\text{C}$, y datos dinámicos según la regla de Laun	127
Figura 4.27 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB114L a 27°C en función del tiempo a distintos $\dot{\gamma}_0$	129
Figura 4.28 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB85L a 27°C en función del tiempo a distintos $\dot{\gamma}_0$	130
Figura 4.29 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB30S a 27°C en función del tiempo para distintos $\dot{\gamma}_0$	131
Figura 4.30 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB79S a 27°C en función del tiempo para distintos $\dot{\gamma}_0$	131
Figura 4.31 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB84S a 27°C en función del tiempo para distintos $\dot{\gamma}_0$	131
Figura 4.32 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB103S a 27°C en función del tiempo para distintos $\dot{\gamma}_0$	131
Figura 4.33 - Deformaciones en las que η^+ se aparta del comportamiento viscoelástico lineal, γ_d , y en las que se produce el sobrepico de tensión de corte, $\gamma_{\text{max,S}}$, en función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}_0$	132
Figura 4.34 - Tensión en función del tiempo de los sobrepicos en inserción de flujo de corte. Datos del PB103S y datos de la literatura	133
Figura 4.35 - Primer coeficiente de tensión normal de inserción de flujo de corte del PB103S a 27°C en función del tiempo para distintos $\dot{\gamma}_0$	134
Figura 4.36 - Módulo de relajación lineal de los PBLs a 27°C	135
Figura 4.37 - Módulo de relajación lineal de los PBEs a 27°C	136
Figura 4.38 - Módulo de relajación de los polímeros lineales PB85L y PB114L a 27°C medidos aplicando distintas deformaciones	137
Figura 4.39 - Módulo de relajación de PBEs a 27°C obtenidos usando distintas deformaciones	137
Figura 5.1 - Módulos dinámicos del PB114L a 27°C . Datos experimentales y predicciones del MM con uno a tres modos de relajación	147

Figura 5.2 - Módulo elástico de los PBLs y predicciones del MM de multimodos usando los espectros de la Tabla 5.2 (celdas coloreadas)	150
Figura 5.3 - Módulo elástico de los PBLs y predicciones del MM de multimodos usando los espectros de la Tabla 5.2 (celdas coloreadas)	150
Figura 5.4 - Tiempos de relajación correspondientes a los distintos modos de relajación en función del peso molecular de los PBLs	152
Figura 5.5 - Tiempos de relajación en función de las viscosidades de los espectros de relajación de los PBLs y PBEs	153
Figura 5.6 - Módulos dinámicos del PB84S. Datos experimentales y predicciones del MM con distintos números de modos de relajación	155
Figura 5.7 - Módulos dinámicos del PB30S. Datos experimentales y predicciones del MM con distintos modos de relajación	156
Figura 5.8 - Módulos dinámicos del PB79S. Datos experimentales y predicciones del MM con distintos modos de relajación	156
Figura 5.9 - Módulos dinámicos del PB103S. Datos experimentales y predicciones del MM con distintos modos de relajación	157
Figura 5.10 - Tiempos de relajación de los espectros de los PBEs con tres modos de relajación en función del peso molecular	159
Figura 5.11 - Tiempos de relajación de los espectros de la región terminal de los PBEs basados en dos modos de relajación e inversa de la frecuencia de G''_{\max} en función del número de entrelazamientos por rama	160
Figura 5.12 - Curvas maestras de los PBLs correspondientes a $T_0 = 27^\circ\text{C}$ y $M_{w0} = 113,500$ g/mol obtenidas usando los factores de corrimiento a_M listados en la Tabla 5.6	163
Figura 5.13 - Curvas maestras de los PBEs correspondientes a $T_0 = 27^\circ\text{C}$ y $M_{w0} = 103,000$ g/mol obtenidas usando los factores de corrimiento a_η y a_λ listados en la Tabla 5.6	163
Figura 5.14 - Datos de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB114L y ajuste de los modelos. Se incluyen datos dinámicos graficados de acuerdo con las reglas de Cox Merz y de Laun	168
Figura 5.15 - Datos de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB30S y ajuste de los modelos. Se incluyen datos dinámicos graficados de acuerdo con las reglas de Cox Merz y de Laun	168
Figura 5.16 - Datos de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB84S y ajuste de los modelos. Se incluyen datos dinámicos graficados de acuerdo con las reglas de Cox Merz y de Laun.	168
Figura 5.17 - Datos de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB103S y ajuste de los modelos. Se incluyen datos dinámicos graficados de acuerdo con las reglas de Cox Merz y de Laun	168

Figura 5.18 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB85L relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos	170
Figura 5.19 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB114L relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos.	171
Figura 5.20 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB79S relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos.	172
Figura 5.21 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB84S relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos.	173
Figura 5.22 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB103S relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos	174
Figura 5.23 - Comparación de las predicciones de los modelos reológicos con los resultados experimentales de $\gamma_{\max,S}$ del PB103S	175
Figura 5.24 - Módulo de relajación lineal de los PBLs a $T_0 = 27^\circ\text{C}$ y predicciones del MM	177
Figura 5.25 - Módulo de relajación lineal de los PBEs a $T_0 = 27^\circ\text{C}$ y predicciones del MM	178
Figura 5.26 - Módulo de relajación del polímero PB79S medido en ensayos de desplazamiento súbito de distintas magnitudes	179
Figura 5.27 - Módulo de relajación del polímero PB84S medido en ensayos de desplazamiento súbito de distintas magnitudes	179
Figura 5.28 - Módulo de relajación del polímero PB103S medido en ensayos de desplazamiento súbito de distintas magnitudes	180
Figura 6.1 - Espectros Raman en la zona del estiramiento de los dobles enlaces de cuatro de los polímeros estudiados	192
Figura 6.2 - Cromatogramas del PB y los materiales parcialmente hidrogenados	196
Figura 6.3 - Cromatogramas del PB y el PHPB89, y curva calculada sumando los dos cromatogramas previamente normalizados por áreas para formar una mezcla de composición 50/50	197
Figura 6.4 - Calor de fusión de los polímeros hidrogenados relativos al del PHPB100 en función del grado de hidrogenación global	199

Figura 6.5 - Micrografías de superficies de fractura del PHPB12 sin tratar	202
Figura 6.6 - Micrografías de superficies de fractura de muestras de PHPB sometidas a 24 h de extracción con hexano	203
Figura 7.1 - Dependencia con la temperatura de los factores a_T del PB y las fracciones hidrogenadas, y ajustes de la ecuación de Arrhenius obtenidos usando las energías de activación de flujo listadas en la Tabla 7.2	210
Figura 7.2 - Módulos dinámicos del PHPB100 a distintas temperaturas	212
Figura 7.3 - Curvas maestras de los módulos dinámicos del PHPB100 a 116°C	212
Figura 7.4 - Módulos elástico del PHPB02 a distintas temperaturas	214
Figura 7.5 - Módulos viscoso del PHPB02 a distintas temperaturas	214
Figura 7.6 - Módulos dinámicos del PHPB02 a 116°C medidos en función del tiempo a 1 s^{-1}	215
Figura 7.7 - Seudo-curvas maestras de los módulos dinámicos del PHPB02 obtenidas por superposición de los datos a alta frecuencia	216
Figura 7.8 - Seudo-curva maestra de la tangente del ángulo de desfasaje del PHPB02 obtenida por superposición de los datos a alta frecuencia	216
Figura 7.9 - Energía de activación de flujo en función del grado de hidrogenación global de los PHPBs	217
Figura 7.10 - Módulo elástico de todos los materiales a 116°C	218
Figura 7.11 - Módulo viscoso de todos los materiales a 116°C	219
Figura 7.12 - Módulos dinámicos del PB y el PHPB100 a 116°C y predicciones del MM según ecs. (7.3) y (7.4)	221
Figura 7.13 - Módulos dinámicos del PHPB89 y predicciones del MM con uno y tres modos de relajación	221
Figura 7.14 - Módulos dinámicos de los PHPBs a 116°C y predicciones del MM con tres modos de relajación usando los coeficientes de la Tabla 7.3	225
Figura 7.15 - Coeficientes de viscosidad, η_i , y viscosidad a velocidad de corte nula, η_0 , en función de la concentración de polibutadieno altamente hidrogenado presente en las mezclas, y predicción de la regla logarítmica de mezclado	226
Figura 7.16 - Capacidad recuperable de estado estacionario y módulo de <i>plateau</i> de los materiales parcialmente hidrogenados en función de la composición de las mezclas	228

- Figura A.1** - Vista parcial del reómetro RDA-II mostrando la cámara de termostatación y la geometría de platos paralelos conectada al sensor de torque (plato superior) y al motor (plato inferior) 246
- Figura A.2** - Vista general del reómetro RMS-605 en la que se observa el módulo de ensayos con cámara de termostatación (centro), módulo de control (derecha) y vaso Dewar con controlador de flujo (izquierda) 248

Indice de Tablas

Tabla 2.1 - Características relevantes de las predicciones de los modelos viscoelásticos no-lineales en flujos de corte	47
Tabla 2.2 - Espectros de tiempos de relajación y viscosidades para el LDPE "Melt I"	51
Tabla 3.1 - Concentración relativa de isómeros de los PBs sintetizados determinada por espectroscopia de infrarrojo	69
Tabla 3.2 - Resultados de viscosimetría capilar de los PB lineales	71
Tabla 3.3 - Constantes de Mark-Houwink utilizadas para la caracterización de los PBs lineales	73
Tabla 3.4 - Pesos molecular promedio en peso de los PBLs y las correspondientes polidispersiones determinadas a partir de los cromatogramas de GPC	74
Tabla 3.5 - Proporción de polímero lineal en los PBEs calculada a partir del área relativa de los picos que aparecen en los cromatogramas, y peso molecular de los PBEs calculado a partir del polímero lineal precursor según la ec. (3.6)	76
Tabla 3.6 - Pesos moleculares de los PBLs medidos con distintas técnicas	78
Tabla 3.7 - Valores del exponente a obtenido del ajuste de la ec. (2.37) a los datos de peso molecular medidos con diferentes técnicas	80
Tabla 3.8 - Comparación de medidas de M_w obtenidas en distintos cromatógrafos usando diferentes estándares y THF	80
Tabla 3.9 - Pesos moleculares de los PBEs obtenidos por LALLS y comparación con los valores teóricos calculados con la ec. (3.6) a partir de datos de viscosidad intrínseca de los polímeros precursores	81
Tabla 4.1 - Parámetros reológicos de polibutadienos lineales modelo obtenidos a partir de mediciones en el rango de viscoelasticidad lineal	86
Tabla 4.2 - Coeficientes de la ecuación WLF obtenidos por ajuste de los factores de corrimiento a_T de los PBLs presentados en las Figs. 4.1 y 4.2	92
Tabla 4.3 - Parámetros de los PBLs determinados a partir de las mediciones viscoelásticas lineales presentadas en las Figs. 4.1 y 4.2	93
Tabla 4.4 - Valores del exponente a obtenido del ajuste de la ec. (2.37) a los datos de peso molecular medidos con diferentes técnicas	95
Tabla 4.5 - Propiedades viscoelásticas lineales de los PBLs calculadas a partir de los parámetros medidos que se listan en la Tabla 4.3	96

Tabla 4.6 - Coeficientes de la ecuación WLF obtenidos por ajuste de los factores de corrimiento a_T de los PBEs	107
Tabla 4.7 - Energías de activación extra asociadas al efecto de la temperatura sobre el comportamiento de los PBEs con respecto a los polímeros lineales, número estimado de entrelazamientos por rama, y coeficientes de activación determinados a partir de la ec. (4.7) y de la Fig. 4.12	108
Tabla 4.8 - Parámetros de los PBEs determinados a partir de las mediciones viscoelásticas lineales presentadas en las Figs. 4.9 y 4.10	109
Tabla 4.9 - Tiempos de relajación terminal ($\lambda_c = 1/\omega_c$) y de Rouse ($\lambda_R = \lambda_c/3(M_w/M_c)$) calculados a partir de las mediciones viscoelásticas lineales de las Figs. 4.9 y 4.10 y con $M_c = 1850$ g/mol	110
Tabla 4.10 - Energías de activación extra asociadas al efecto de la temperatura sobre el comportamiento del PB79S y las mezclas con PB29L, y coeficientes de activación determinados a partir de la ec. (4.7)	114
Tabla 4.11 - Parámetros de las mezclas de un PBE y su precursor determinados a partir de las mediciones viscoelásticas lineales	115
Tabla 4.12 - Viscosidad a velocidad de corte nula de los PBE ‘puros’ obtenidas a partir de ec. (4.8) en función del porcentaje de polímero lineal remanente estimado a partir de medidas de GPC	116
Tabla 4.13 - Valores de $J_s(\dot{\gamma})$ y de su homólogo dinámico J_e^0 de los PBEs. Se incluye los valores promedio de ambas cantidades para los PBLs	128
Tabla 5.1 - Parámetros viscoelásticos lineales de los PBLs determinados experimentalmente y comparación con los parámetros calculados por ajuste del MM con un modo de relajación	148
Tabla 5.2 - Espectros de relajación discretos de los PBLs determinados por ajuste de los módulos dinámicos al MM de multimodos	151
Tabla 5.3 - Parámetros viscoelásticos lineales calculados a partir del espectro de relajación de la Tabla 5.2 (celdas coloreadas)	154
Tabla 5.4 - Espectros de relajación discretos de los PBEs determinados por ajuste de los módulos dinámicos al MM de multimodos	158
Tabla 5.5 - Parámetros viscoelásticos lineales de los PBEs calculados a partir de los espectros de relajación de tres y cinco modos de la Tabla 5.4	161
Tabla 5.6 - Factores de corrimiento calculados para confeccionar las curvas maestras de los PBLs y PBEs. Los polímeros PB114L y PB103S se han elegido de referencia respectivamente	162
Tabla 5.7 - Coeficientes del <i>modelo de White-Metzner</i>	165

Tabla 5.8 - Coeficientes no-lineales de los modelos reológicos utilizados	166
Tabla 5.9 - Comparación de los valores de γ_d y $\gamma_{max,S}$ del PB103S predichos por los distintos modelos respecto de los experimentales	176
Tabla 6.1 - Polímeros obtenidos y sistema de reacción utilizado en cada hidrogenación	190
Tabla 6.2 - Resultados de la microestructura química de los polibutadienos parcialmente hidrogenados obtenidos por espectroscopia FT-IR y FT-Raman. El PB original posee 47.3, 45.3 y 7.4% de adiciones 1,4-trans, 1,4-cis y 1,2-vinilos respectivamente.	191
Tabla 6.3 - Resultados de FT-IR correspondientes a las porciones no-solubles de algunos de los PHPBs	194
Tabla 6.4 - Resultados del análisis térmico	198
Tabla 7.1 - Parámetros reológicos de HPBs reportados en la literatura	213
Tabla 7.2 - Energía de activación de flujo del PB y los PHPBs	218
Tabla 7.3 - Parámetros viscoelásticos lineales determinados a partir del ajuste de los módulos dinámicos de las Figs. 7.10 y 7.11 a 116°C	224

Capítulo I

Introducción

Un polímero es una cadena molecular compuesta por un gran número de unidades básicas repetitivas unidas químicamente por enlaces covalentes. A grandes rasgos, los polímeros pueden clasificarse en polímeros naturales o biopolímeros y en polímeros sintéticos. Éstos últimos se obtienen industrialmente y constituyen una amplia gama de materiales. A diferencia de los sintéticos, los polímeros naturales poseen, en general, un gran número de unidades estructurales diferentes en su arquitectura molecular. Por ejemplo, las moléculas de las proteínas están compuestas por aproximadamente veinte tipos de unidades estructurales. Otros ejemplos de biopolímeros son la celulosa, los virus y las cadenas de ADN. Sobre éstas últimas es interesante mencionar que son las macromoléculas más largas y complejas que se conoce hasta la fecha, ya que están formadas por cientos de millones de unidades básicas.

Los polímeros cuyas moléculas están constituidas por unidades estructurales iguales se denominan homopolímeros. En los copolímeros aparecen dos o más unidades estructurales distintas. Cuando cada unidad estructural está conectada sólo con otras dos, la cadena resultante se denomina lineal. Por otra parte, cuando algunas unidades estructurales están conectadas a otras tres o más, el polímero resultante se denomina ramificado, y cuando cadenas lineales se unen entre sí por uniones covalentes se forman redes tridimensionales o polímeros entrecruzados. En general, aunque la mayoría de las moléculas de un polímero pertenecen a uno de los tipos antes mencionados, muchos de ellos presentan moléculas con mezclas de estas estructuras. Además, de acuerdo a su comportamiento con la temperatura, los polímeros pueden clasificarse en termoplásticos y termoestables. Los polímeros termoplásticos están formados por moléculas lineales o ramificadas que adquieren movilidad cuando aumenta la temperatura (y eventualmente pueden fundirse). Este es un proceso reversible. Los polímeros termoestables están formados por cadenas entrecruzadas por lo que nunca llegan a fundirse. Estos se clasifican en termorrígidos y elastómeros según el grado de entrecruzamiento y resultante deformabilidad.

1.1 Breve Historia de los Polímeros y su Mercado

El primer uso de materiales poliméricos se atribuye a la cultura mesoamericana de los mayas, que usaban una pelota confeccionada a partir de goma extraída de árboles de la región (Loadman, 1998). No obstante, la química de los polímeros, por sí misma, es una ciencia relativamente joven que tiene sus orígenes a finales del siglo XIX. Los primeros materiales poliméricos que se sintetizaron fueron compuestos semi-naturales que se obtuvieron a través de la modificación química de polímeros naturales. El más antiguo de estos sistemas fue el desarrollado por Goodyear, que en 1839 descubrió el proceso de vulcanización, en el que la combinación de azufre con goma natural a altas temperaturas aumentaba la durabilidad de los productos obtenidos a partir de esta (Loadman, 1998). Otro ejemplo de estos sistemas semi-naturales lo constituyen el nitrato de celulosa, también conocido como pólvora de algodón, y la ebonita (Billmeyer, 1984). La baquelita fue el primer polímero enteramente sintético preparado por la reacción de fenol y formaldehído (Baekeland, 1909). Esta invención, con su posterior producción industrial, puede considerarse como el punto de partida de lo que hoy en día es la gran industria de polímeros. Los trabajos de Matthews y Strange en 1910 en Inglaterra y los de Harries en 1911 en Alemania fueron los primeros intentos de obtención de gomas sintéticas a partir de isopreno (Morton, 1983). Sin embargo, el crecimiento inicial de esta industria fue severamente limitado por la falta de entendimiento de la naturaleza de estos materiales. Hasta 1920 se pensaba que se trataba de moléculas pequeñas, llamadas coloides, unidas por fuerzas desconocidas, concepto que se conocía como la *teoría de asociación*. En esos años, Hermann Staudinger (1920) propuso que los polímeros consistían en cadenas largas de átomos unidos por enlaces covalentes, una idea que no ganó aceptación hasta después de una década, y por la cual Staudinger recibió finalmente el premio Nobel en 1953. En 1928, Meyer y Mark usaron técnicas de Rayos X para determinar el tamaño de los cristales en la celulosa y el caucho natural, lo que dio sustento a la teoría de Staudinger. Al año siguiente, en los laboratorios de DuPont, los trabajos del grupo de investigación de Carothers llevaron a la síntesis de los poliésteres alifáticos lineales, y más tarde de las poliamidas, las que se conocen con el nombre genérico de Nylons (Carothers, 1935). Los trabajos de Staudinger, Mark y Carothers, entre otros, fueron el apoyo sobre el cual, durante la Segunda Guerra Mundial, emergió una intensa actividad comercial de la industria de los polímeros, dada la necesidad de sustituir con materiales sintéticos aquellos basados en materias primas de origen natural, como la seda y el látex, que eran de acceso limitado o restringido.

Hoy en día, los productos que están entera o parcialmente basados en algún tipo de polímero ocupan un lugar importante en la sociedad. Los materiales poliméricos se usan en la elaboración de muy distintos productos provenientes de industrias muy dispares, tales como la industria textil, electrónica, automotriz, de la construcción, embalaje, etc. El reemplazo de materiales tradicionales por materiales plásticos en un gran número de aplicaciones ha hecho que la producción de estos últimos se acelere. Por ejemplo, a comienzos de los años 50 el volumen de producción de plásticos era relativamente bajo (ver Fig. 1.1) mientras que la producción de acero era del orden de 22×10^9 litros (considerando que 1 litro de material equivale a aproximadamente 1 kg de plástico y 8 kg de acero). Durante las décadas siguientes, el crecimiento del consumo de plásticos y metales fue similar, hasta llegar a los años 70, cuando el crecimiento en el consumo de plásticos comenzó a ser arrollador. Por ejemplo, en 1975 la relación de producción mundial de acero a plásticos era de aproximadamente 80 a 40×10^9 litros, cerca de 1990 ambos materiales ya tenían una producción mundial muy similar (de aproximadamente 100×10^9 litros), y actualmente la relación de volumen producido se ha invertido, siendo de aproximadamente 160 a 270×10^9 litros en 2008 (Schöene, 2005; www.eleconomista.es/empresas-finanzas/noticias/474973/04/08/; www.eleconomista.es/empresas-finanzas/noticias/293078/10/07/).

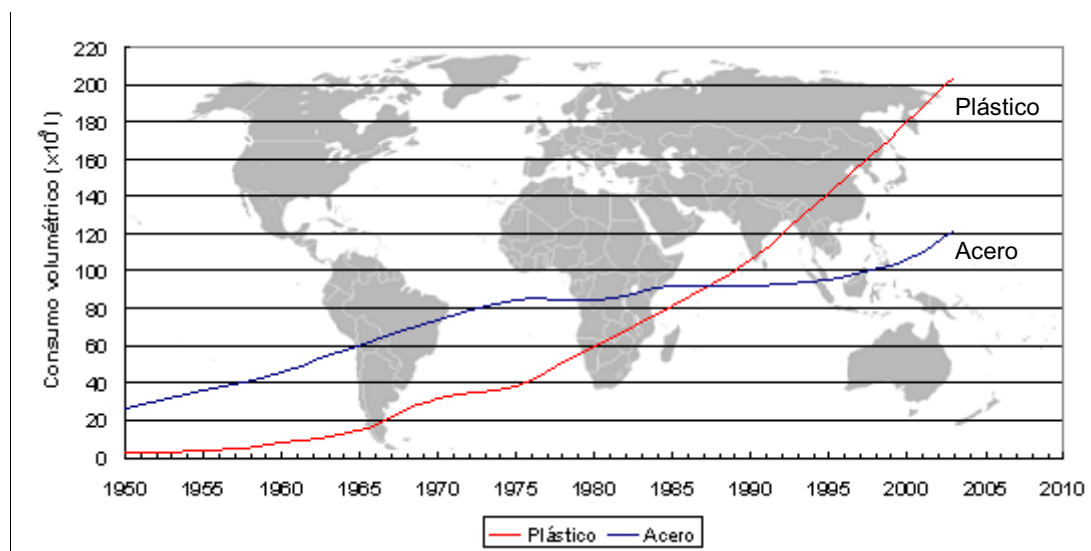


Figura 1.1 - Evolución del consumo volumétrico mundial de plásticos y acero en las últimas seis décadas. 1 litro de material equivale a aproximadamente 1 kg de plástico y 8 kg de acero (Schöene, 2005).

La mayor parte del consumo de plásticos actual corresponde a los termoplásticos estándares, más conocidos como “commodities”, esto es: polietileno de alta densidad (PEAD),

polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), que es un copolímero de etileno y una α -olefina, polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), y poliestireno (PS) y sus copolímeros de butadieno y acrilonitrilo (ABS). Como se puede ver en la Fig. 1.2, el consumo de estos materiales en 1975 era del 86% del consumo total de polímeros (27×10^6 ton), mientras que los termoplásticos “técnicos” o “de ingeniería” (policarbonato (PC), poliuretanos (PU), poliésteres (como PET y PBT), poliamidas (PA), poliacetales, y poliacrilatos) ocupaban el 14%, y los polímeros de alto desempeño (polímeros líquido-cristalinos, policetonas, polisulfonas, poliariatos) ocupaban menos del 1%. Según los pronósticos de esa época, se esperaba que para 1996 el consumo de los materiales estándares bajara al 30%, los termoplásticos técnicos pasaran a ocupar el 40% del mercado, y los polímeros de alta performance a tener el 30% del mercado. Sin embargo, en 2003, estos materiales seguían representando sólo el 1% del consumo total (202×10^6 ton), los termoplásticos técnicos aproximadamente el 18%, y los polímeros estándares abarcaban el 82% del mercado. Estas proporciones se siguen manteniendo en la actualidad. Es decir, lejos de disminuir, la participación de los termoplásticos estándares en el mercado global ha seguido aumentando debido al continuo desarrollo, transformación y mejora de los procesos y los materiales (Schöene, 2005). Más detalladamente, los polietilenos (PEAD, PEBD, PEBDL, etc) son los termoplásticos que se producen en mayor escala, con un 32.5% de la producción mundial, seguidos por PP con 20%, PVC con 16%, PS y copolímeros con 12%, PU con 5.5%, PET con 5%, PC y PA con 1.5% cada uno, las mezclas y otros plásticos de ingeniería con 5%, y los restantes termoplásticos, con 5%.

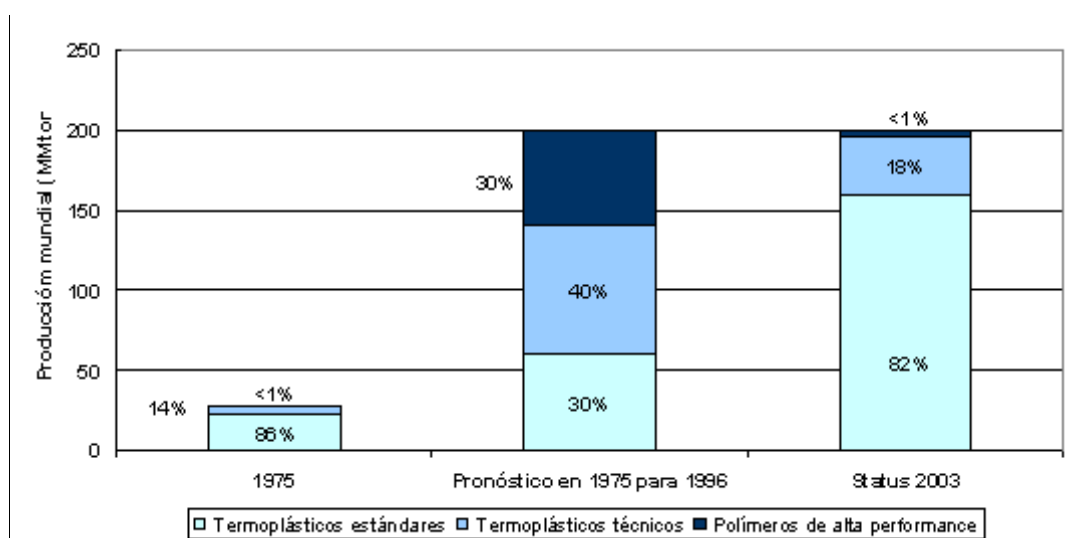


Figura 1.2 - Composición de la producción de plásticos en base a su complejidad/costo (Schöene, 2005).

1.2 Polímeros Modelo y Estructuras Moleculares

Los polímeros termoplásticos comerciales se presentan en una variedad muy amplia de pesos y arquitecturas moleculares así como tipo y cantidad de monómeros y comonómeros. La microestructura local de las moléculas controla las propiedades físicas de estos materiales, tales como su densidad, temperaturas de transición vítrea y de fusión, cristalinidad, morfología, etc. Por otro lado, las propiedades de flujo o propiedades reológicas quedan determinadas tanto por la microestructura local como por la arquitectura de largo alcance. En particular, es bien conocida la influencia que tiene la presencia de ramificaciones largas (LCB) en la industria del polietileno (PE). El primer tipo de PE producido fue el PEBD, que es altamente ramificado (Fawcett *et al.*, 1937). Más adelante aparecieron en el mercado los PEs lineales, PEAD y PEBDL (Ziegler, 1953; Karol, 1995), que presentaban propiedades mecánicas claramente superiores a las de los polímeros ramificados. Sin embargo, el PEBD presenta mejor procesabilidad para aplicaciones tales como el soplado de películas. Esto se puede mensurar en términos de menor consumo energético para fabricación de artículos y mayor estabilidad de burbuja, y se atribuye exclusivamente a la presencia de LCB (Roedel, 1953; Jacovic *et al.*, 1979; Tadmor y Gogos, 2006).

Aún después de un siglo de la invención de los primeros polímeros, avanzar en el entendimiento de la relación entre estructura y propiedades sigue siendo un objetivo fundamental de la ciencia de polímeros. Lograr entender esta relación facilita el diseño y desarrollo de materiales para nuevas aplicaciones y permite contar con mayor control tanto de las propiedades de los productos finales como de las etapas de procesamiento. Sin embargo, los polímeros comerciales no tienen en general estructuras ni composiciones uniformes, por lo que resulta complejo lograr la total comprensión de la dependencia del comportamiento en flujo y de las propiedades finales respecto de la arquitectura molecular. En este sentido, poder contar con sistemas *modelo* en los que los parámetros moleculares están bien definidos, permite relacionar estos parámetros en forma más sencilla y directa con las propiedades y comportamiento de estos materiales, y luego extender los resultados para predecir el comportamiento en sistemas más complejos.

Una de las formas de obtener estos polímeros *modelo* es a partir de la polimerización aniónica, la cual permite obtener polímeros de muy baja dispersión de pesos moleculares. Típicamente, este proceso produce materiales con polidispersión (cociente de los pesos moleculares promedio en peso y en número) menor a 1.1, lo que significa que las macromoléculas

obtenidas tienen todas longitudes muy similares. Los materiales que poseen polidispersión tan baja suelen denominarse en la literatura “polímeros monodispersos” (valga la contradicción del término). Entre los monómeros más usados con este método de síntesis se encuentran el butadieno, el estireno y el isopreno (Morton, 1983; Pearson, 1987). Por otra parte, dependiendo del solvente usado en la síntesis, la incorporación de los monómeros dieno a las cadenas vivientes puede dar lugar a diferentes isómeros (1,4-cis, 1,4-trans o 1,2-vinilo).

El polibutadieno (PB) con bajo contenido de grupos vinilo (~8%) es un polímero que tiene un peso molecular entre entrelazamientos, M_e , de 1850 g/mol (Colby *et al.*, 1987). Si se compara con los otros polímeros modelo que usualmente se obtienen mediante polimerización aniónica se observa que el poliisopreno (PI) posee un M_e entre 3100 y 5100 g/mol, dependiendo de su microestructura, y el PS de 13500 g/mol (Fetters *et al.*, 1994). Esto corresponde a segmentos moleculares formados por aproximadamente 34, 45 a 75, y 130 unidades de butadieno, isopreno y estireno, respectivamente. Como se verá en el Capítulo II, las propiedades de flujo de las cadenas poliméricas están fuertemente influenciadas por las restricciones al movimiento que les imponen las cadenas vecinas. El menor peso molecular entre entrelazamientos del PB implica que, para un determinado peso molecular, la cantidad de entrelazamientos de los que participa una molécula es mayor que en los otros materiales sintetizables por polimerización aniónica. Y es así que, para pesos moleculares relativamente bajos (que son relativamente simples de obtener por polimerización aniónica) se cuenta con materiales altamente entrelazados, que son los que con exclusividad se pretende explorar en el presente trabajo. Además, el PB con bajo contenido de vinilos es un polímero amorfo que posee una temperatura de transición vítrea de alrededor de -95°C (Colby *et al.*, 1987). Esto permite realizar mediciones reológicas incluso a temperaturas ambiente o sub-ambiente, y acceder, por el principio de superposición tiempo-temperatura, a una región muy amplia del espectro de relajación (Ferry, 1980).

Una precaución que debe tomarse al trabajar con PB es que éste debe ser convenientemente estabilizado para prevenir reacciones de los dobles enlaces, los cuales son mucho más lábiles que los enlaces saturados. Por otra parte, si se desea contar con polímeros modelo, la distribución de isómeros cis, trans y 1,2-vinilo debe ser la misma en todo el material. Estos posibles inconvenientes pueden ser prevenidos, el primero con la correcta elección y dosificación de aditivos antioxidantes, y el segundo mediante el control de la polaridad del medio reactivo (Morton, 1983).

Las condiciones expuestas hacen que el PB sea el candidato ideal para el estudio de las propiedades reológicas de materiales altamente entrelazados, además de brindar la posibilidad de contar no sólo con polímeros lineales, sino también con estructuras ramificadas de diversa índole. De hecho, usando la técnica de polimerización aniónica se han sintetizado polímeros de variadas arquitecturas (ver Fig. 1.3). Entre los polímeros lineales se han sintetizado polibutadienos lineales (PBL) (Rocheffort *et al.*, 1979; Marin *et al.*, 1980; Raju *et al.*, 1981; Palade

et al., 1995; Wang *et al.*, 2004), PBLs con contenido variable de 1,2-vinilos (Carella *et al.*, 1984), y PBLs de muy alto peso molecular (Colby *et al.*, 1987). En cuanto a los polímeros ramificados, se han preparado PBs en estrella (PBE) de tres y cuatro ramas (Kraus y Gruver, 1969; Rocheffort *et al.*, 1979; Hadjichristidis y Roovers, 1985; Tezel *et al.*, 2009), de entre cuatro y doce ramas (Adams *et al.*, 1996), y de mayor número de ramas (32, 64 y 128) (Roovers *et al.*, 1993; Watanabe, 2005), y hasta PBEs de tres ramas asimétricas (Hadjichristidis *et al.*, 2000; Lohse *et al.*, 2002).

Otras estructuras exploradas han sido las del tipo H , en las que un PBL se conecta a través de sus extremos con distintos números de moléculas, conformando moléculas H (dos lineales en cada extremo), *super H* (tres lineales en cada extremo), las llamadas “pom-poms”, con tres o cinco moléculas lineales en extremo (Hadjichristidis *et al.*, 2000; Lohse *et al.*, 2002; Archer y Juliani, 2004; Rahman *et al.*, 2008), y moléculas H que, además, tienen ramas lineales colgadas del conector central (Islam *et al.*, 2001). También se ha estudiado la respuesta reológica de materiales con moléculas de estructura tipo “peine” con un esqueleto lineal del que cuelgan ramas distribuidas al azar (Hadjichristidis *et al.*, 2000; Fernyhough *et al.*, 2001; Lohse *et al.*, 2002; Kapnistos *et al.*, 2009) y de estrellas formadas por moléculas con estructura de

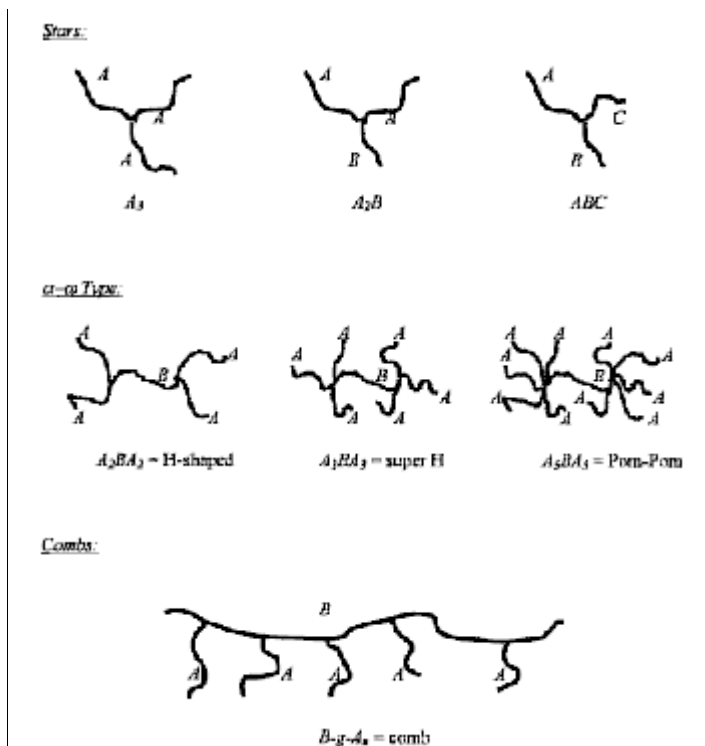


Figura 1.3 - Representación esquemática de estructuras ramificadas en forma de estrella (stars), H s y peines (combs). Figura extraída de Hadjichristidis *et al.* (2000).

peine (Koutalas *et al.*, 2005).

Otra de las ventajas de elegir el PB como polímero modelo para un estudio relación estructura-propiedades es la posibilidad que ofrece de hidrogenarlo (HPB). Por la saturación de cada enlace *cis* y *trans* se generan dos etilos en la cadena, y por la saturación de cada enlace 1,2-vinilo se genera una rama de 1-buteno colgando de la cadena principal. Esto hace que el producto de la hidrogenación total del PBL sea equivalente en estructura a un PEBDL con un determinado contenido de 1-buteno (dependiendo de la cantidad de grupos vinilo del PB original) con la gran ventaja de presentar muy baja polidispersión (Pearson *et al.*, 1994).

Los HPBs han sido estudiados también en sus formas ramificadas: estrellas de distintos números de ramas, *Hs*, *super-Hs*, peines, etc. (Raju *et al.*, 1979; Carella *et al.*, 1984; Krigas *et al.*, 1985; Crist y Howard, 1999; Hadjichristidis *et al.*, 2000; Lohse *et al.*, 2002). Estos copolímeros de etileno ramificados poseen arquitectura similar a ciertos PE ramificados en los que actualmente se están enfocando trabajos de investigación y desarrollo, donde se buscan las propiedades del PEAD con la procesabilidad del PEBD (ramificado). Estos PEs han surgido a partir del advenimiento de la polimerización con catalizadores metalocénicos (Scheirs y Kaminsky, 1999; Piel, 2005) ya que, dependiendo del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción, se incorporan cadenas terminadas en vinilo a una cadena reactiva, formando estructuras complejas con ramificaciones largas (Wood-Adams, 2001; Villar *et al.*, 2001; García-Franco *et al.*, 2008).

1.3 Caracterización Reológica

En contraste con los *fluidos Newtonianos* simples que sólo presentan características viscosas, los líquidos poliméricos poseen tanto características viscosas como elásticas que afectan marcadamente todos sus flujos (Boger y Walters, 1993; Tadmor y Gogos, 2006). Es por esto que, frente a los fluidos simples, cuyo comportamiento en flujo queda descrito totalmente por una constante material, la viscosidad, para describir el movimiento de los sistemas macromoleculares se necesitan *funciones materiales*.

El término genérico “líquidos poliméricos”, o “sistemas macromoleculares”, incluye una variedad muy dispar de materiales. Hay materiales con una gran capacidad de flujo (como soluciones poliméricas diluidas), sistemas homogéneos con baja capacidad de flujo (como los polímeros fundidos), sistemas compuestos (como los polímeros “cargados”), polímeros líquido-cristalinos, sistemas con entrecruzamientos químicos débiles (como los geles físicos), sistemas

con tensión de fluencia y/o tixotropía, etc. (Larson, 1999; Barnes, 2000). Esta amplia gama de materiales exhiben una importante variedad de fenómenos reológicos que no están presentes en los fluidos simples (Boger y Walters, 1993). Por ejemplo, prácticamente todos los sistemas mencionados presentan una viscosidad de corte dependiente de la velocidad de deformación, tensiones de corte normales, altas viscosidades extensionales que no cumplen la relación de Trouton, propiedades dependientes del tiempo (efectos transitorios), tiempos de relajación finitos, etc.. En consecuencia, es de esperar que las ecuaciones que normalmente se utilizan en mecánica de fluidos para describir el comportamiento de un fluido Newtoniano no sean suficientes para describir el flujo de los materiales macromoleculares.

El estudio del procesamiento de cualquier material requiere de la resolución conjunta de los balances de masa y momento. La ecuación de momento relaciona la cinemática con la dinámica de flujo y para poder resolverla debe especificarse una *ecuación constitutiva* para las tensiones (Bird *et al.*, 1987-a). Las ecuaciones constitutivas o *ecuaciones reológicas de estado* establecen la relación entre el estado de tensiones de un material y la deformación y velocidad de deformación a que se ve sometido. La ecuación constitutiva más simple, y sin duda más conocida, es la que describe el comportamiento de los *fluidos Newtonianos* (FN), la cual describe una relación lineal e instantánea entre las componentes del tensor velocidad de deformación ($\dot{\underline{\gamma}}$) y el estado de tensiones en cada punto del espacio y el tiempo ($\underline{\tau}$). El coeficiente de proporcionalidad entre estos tensores es la *viscosidad* (μ), la cual es constante para una dada temperatura.

Las ecuaciones constitutivas que describen los comportamientos típicos de los *fluidos no-Newtonianos*, especialmente de los líquidos poliméricos, resultan mucho más complejas que la de los FN, no habiéndose encontrado aún una ecuación constitutiva que describa todos los fenómenos observados en el flujo de los materiales complejos (Larson, 1999; Phan-Thien, 2002; Graessley, 2008). Como se comentara anteriormente, estos fenómenos han llevado a la definición de *funciones materiales* (que reemplazan a la única constante material que se da en los FN), las que dependen generalmente de la velocidad de deformación o frecuencia, deformación, tiempo, etc. Las funciones materiales se utilizan no sólo para determinar los coeficientes de los modelos reológicos sino también para clasificar los fluidos o para analizar el efecto de las características estructurales y morfológicas. Hay dos pasos esenciales en la caracterización reológica de materiales poliméricos, uno es el problema general de seleccionar la ecuación constitutiva apropiada para la descripción del flujo de un dado material y otro es la determina-

ción de los coeficientes del modelo a través de la comparación de sus predicciones con datos reológicos. Una vez que la ecuación constitutiva ha sido seleccionada, el problema dinámico queda completamente descrito, aunque en muchos casos ocurre que la solución matemática no es única o exacta (Tucker III, 1989).

Las ecuaciones constitutivas se pueden derivar desde un punto de vista micro-mecánico, donde la estructura molecular se considera en forma explícita a través de un modelo, o desde el punto de vista del continuo (macroscópico), donde el material es tratado como un medio continuo (Bird *et al.*, 1987-a, 1987-b; Larson, 1988, 1999; Phan-Thien, 2002). Aunque se ha realizado un progreso considerable en el área de las predicciones teóricas de las propiedades reológicas, las teorías moleculares desarrolladas aún no logran predecir con exactitud gran parte de los fenómenos observados en el comportamiento de los fluidos viscoelásticos. De todas maneras, estas teorías moleculares resultan muy útiles como guías respecto a las tendencias generales del comportamiento de estos materiales y muchas veces se utilizan en el desarrollo de modelos empíricos o semi-empíricos. De hecho, los desarrollos más recientes han combinado la mecánica del continuo con ideas obtenidas a partir de micro-estructura de los materiales en estudio (McLeish y Larson, 1998; Phan-Thien, 2002; Graessley, 2008).

La mayoría de los trabajos basados en polímeros modelo que existen en la literatura se dedican al estudio de las propiedades viscoelásticas lineales mientras que el número de trabajos dedicados a la reología no-lineal es bastante más escaso. Menezes y Graessley (1982) estudiaron el comportamiento en flujo de corte en estado estacionario y en relajación de tensiones de corte de soluciones de PBLs y PBEs. Pearson y colaboradores (1983) estudiaron el comportamiento de PI lineales y en estrella en flujos de corte y extensionales, y encontraron, en concordancia con el trabajo de Menezes y Graessley, que los polímeros lineales y en estrella no diferían sustancialmente en su comportamiento no-lineal en ambos tipos de flujos. Sin embargo, el comportamiento en flujo elongacional de las estrellas difiere del encontrado en materiales ramificados como el PEBD que presentan un marcado incremento respecto del límite viscoelástico lineal (comportamiento *elongacional-thickening*) (Larson, 1999). Osaki y colaboradores (1987; 1990) estudiaron la relajación de tensiones en ensayos de desplazamiento súbito en flujo de corte de soluciones de PS lineal, poli(α -metilestireno) lineal y estrellas de PS. En concordancia con los trabajos antes mencionados, ellos también observaron significativa coincidencia en el comportamiento de los materiales lineales y en estrella, aún en el régimen no-lineal. A la misma conclusión arribaron Fetters y colaboradores (1993) estudiando estrellas de PI.

En el trabajo de Lohse y colaboradores (2002) se compara el comportamiento viscoelástico lineal de distintas arquitecturas moleculares (lineales, estrellas simétricas, estrellas asimétricas, peines y pom-poms). Los resultados muestran que tanto la viscosidad a velocidad de corte nula como la energía de activación de flujo, los tiempos de relajación, la capacidad recuperable de estado estacionario y otros parámetros reológicos, dependen del peso molecular (total, de las ramas y/o del esqueleto en el caso de peines y estructuras H) y del grado de ramificación (LCB). Los autores también encuentran que la viscosidad de corte en estado estacionario disminuye con la velocidad de deformación a altos $\dot{\gamma}$ (comportamiento *shear-thinning*) en forma más marcada para los materiales ramificados que para los lineales, y que sólo materiales con múltiples ramificaciones (aún en soluciones poco concentradas) inducen comportamiento *extensional-thickening* (aumento de la viscosidad elongacional con la velocidad de deformación). Debe destacarse, sin embargo, que los ensayos extensionales son difíciles de realizar. Esto ocurre porque hay poco equipamiento disponible que permita generar flujos extensionales controlables, y porque generalmente se necesita relativamente grandes cantidades de material, lo que es muy difícil de obtener por polimerización aniónica. Lohse y colaboradores solucionan este problema trabajando con mezclas del orden de 3% de los polímeros modelo en una matriz de un PEBDL comercial.

En los últimos años, varios autores han medido la respuesta no-lineal, sobre todo relajación de tensiones en experimentos de corte, utilizando polímeros modelo (por ej.: Islam *et al.*, 2001; Archer *et al.*, 2002; Islam *et al.*, 2003; Archer y Juliani, 2004; Lee *et al.*, 2005; Vega y Milner, 2007; Stadler *et al.*, 2008; Tezel *et al.*, 2009; Kapnistos *et al.*, 2009). Ellos han usado estos datos para contar con información experimental para comparar con las predicciones de teorías dinámicas que, mediante la incorporación de distintos mecanismos de relajación (*reptación, fluctuación de longitud de contorno, dilatación de tubo, liberación coartada* (“*constraint release*”), *liberación coartada convectiva*, etc.), pretenden describir la respuesta de distintos tipos de materiales en distintas condiciones de flujo. Estos trabajos coinciden con los anteriores en que la respuesta reológica no-lineal de polímeros lineales y en estrella es muy similar.

Los pocos trabajos antes comentados son los antecedentes que existen sobre el comportamiento viscoelástico no-lineal de polímeros modelo. Sin embargo, se han hecho y se siguen haciendo importantes esfuerzos no sólo en la caracterización experimental de flujos no-lineales de sistemas complejos sino también en el modelado de las propiedades de flujo de materiales poliméricos en general (Graessley, 2003, 2008).

1.4 Objetivos y Organización de la Tesis

El objetivo principal del presente trabajo ha sido...

contribuir al entendimiento de la reología no-lineal de polímeros de diferentes arquitecturas moleculares analizando su comportamiento en flujos de corte, lineales y no-lineales, a la luz de algunos modelos reológicos seleccionados, derivados a partir de diferentes teorías.

Para ello se han sintetizado PBLs y PBEs de diferentes pesos moleculares, se han seleccionado ecuaciones constitutivas de diferentes orígenes, se han usado algunos de los datos experimentales para ajustar los coeficientes de los modelos, se han comparado las predicciones al resto de los datos experimentales, y se ha examinado la dependencia de los parámetros de ajuste con las características moleculares de los polímeros sintetizados.

El Capítulo II incluye una descripción detallada de las ecuaciones constitutivas, sus usos y limitaciones. Allí también se presentan las funciones materiales usadas en la caracterización de polímeros, los métodos experimentales con los que se las determina, y cómo éstas dependen de la temperatura y los parámetros moleculares de acuerdo a resultados de la literatura.

El material seleccionado para el trabajo es el PB. Como ya se dijera, este polímero, que se puede obtener por polimerización aniónica con distintas arquitecturas, resulta líquido a temperatura ambiente y tiene un bajo peso molecular entre entrelazamientos, por lo que se puede contar con polímeros de distintos pesos moleculares y distribución muy angosta estando en el régimen de sistemas entrelazados. En el Capítulo III se abordan los detalles experimentales de las técnicas de polimerización usadas, junto con la caracterización molecular de los polímeros sintetizados.

En el Capítulo IV se presentan y analizan los resultados del estudio reológico correspondiente tanto al comportamiento viscoelástico lineal como no-lineal, y luego, en el Capítulo V, se muestra y discute el ajuste y la predicción de los modelos en las condiciones de flujo exploradas, junto con la dependencia de los parámetros con la arquitectura molecular.

Por otra parte, durante el desarrollo del trabajo se decidió incluir, como otros materiales modelo, los productos de la hidrogenación parcial del PB (PBPH), lo que equivaldría a copolímeros de etileno-butadieno, dado que estos no han sido considerados en la literatura. El proceso catalítico de hidrogenación parcial sólo había sido considerado por Rosedale y Bates (1988) en poli(vinil-etileno), el cual es un PB con aproximadamente 99% de unidades vinilo. Sin embargo, durante la síntesis de los PBPH a partir de los PBLs de bajo contenido de grupos vinilo

considerados en esta tesis, se obtuvieron resultados novedosos que mostraron que el proceso de hidrogenación procede dando lugar a dos especies que coexisten simultáneamente durante la hidrogenación: una altamente hidrogenada y PB sin hidrogenar. Estas mezclas resultan interesantes desde el punto de vista morfológico y reológico, ya que se trata de mezclas inmiscibles en las cuales los pesos moleculares de los componentes son prácticamente los mismos, y las moléculas solo se diferencian en el grado de saturación de sus enlaces. La descripción de las tareas experimentales involucradas en la obtención de los PBPH y los resultados de la caracterización molecular y morfológica de las mezclas obtenidas, se cubren en el Capítulo VI, mientras que los resultados de la caracterización viscoelástica lineal se presentan en el Capítulo VII. En este caso el trabajo se limitó al uso de flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud ya que este flujo tiene un efecto mínimo sobre la morfología (Utracki, 2002) y permite en parte inferir y en parte explicar los aspectos relevantes de la morfología de las mezclas. Por otro lado, el uso de estos materiales en flujos no-lineales queda fuera del objetivo original ya que no se trata de materiales homogéneos.

Finalmente en el Capítulo VIII se presentan las conclusiones globales a las que se arriba en esta tesis, y se proponen líneas de trabajo futuro para continuar con su desarrollo. Las conclusiones parciales se listan y comentan al final de cada capítulo.

Referencias

- Adams, C.H.; Hutchings, L.R.; Klein, P.G.; Mcleish, T.C.B.; Richards, R.W. *Macromolecules*, **29**, 5717 (1996).
- Archer, L.A.; Juliani. *Macromolecules*, **37**, 1076 (2004).
- Archer, L.A.; Sanchez Reyes, J.; Juliani. *Macromolecules*, **35**, 10216 (2002).
- Baekeland, L. "Condensation product and method of making same", *US Patent 942,809* (1909).
- Barnes *A Handbook of Elementary Rheology* (University of Wales, U.K., 2000).
- Billmeyer, F.W. *Textbook of Polymer Science*, 3ra. ed. (John Wiley & Sons, N.Y., 1984).
- Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids*, vol. 1: *Fluid Mechanics*, 2da. ed. (Wiley-Interscience, N.Y., 1987-a).
- Bird, R.B., Hassager, O.; Armstrong, R.C.; Curtiss, C.F. *Dynamics of Polymeric Liquids*, vol. 2, *Kinetic Theory*, 2da. ed. (Wiley-Interscience, N.Y., 1987-b).
- Boger, D.V.; Walters, K. *Rheological Phenomena in Focus* (Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1993).
- Carella, J.M.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **17**, 2775 (1984).
- Carothers, W. "Alkylene Carbonate and Process of Making It", *U.S. Patent 1,995,291* (1935).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J., Graessley, W.W. *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987).
- Crist, B.; Howard, P.R. *Macromolecules*, **32**, 3057 (1999).
- Fawcett, E.W.; Gibson, R.O.; Perrin, M.W.; Patton, J.G.; Williams, E.G. - Imperial Chemical Industries Ltd., *G.B. Patent 471,590* (1937).

- Fernyhough, C.M.; Young, R.N.; Poche, D.; Degroot, A.W.; Bosscher, F. *Macromolecules*, **34**, 7034 (2001).
- Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3ra. ed. (John Wiley & Sons, N.Y., 1980).
- Fetters, L.J.; Kiss A.D.; Pearson, D.S.; Quack, G.F.; Vitus F.J. *Macromolecules*, **26**, 647 (1993).
- Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Richter, D.; Witten, T.A.; Zirkel, A. *Macromolecules*, **27**, 4640 (1994).
- García-Franco, C.A.; Lohse, D.J.; Robertson, C.G.; Georjon, O. *Europ. Polym. J.*, **44**, 376 (2008).
- Graessley, W.W. *Polymeric Liquids and Networks. Structure and Properties* (Garland Sci, N.Y., 2003).
- Graessley, W.W. *Polymeric Liquids and Networks. Dynamics and Rheology* (Garland Sci, N.Y., 2008).
- Hadjichristidis, N.; Roovers, J. *Polymer*, **26**, 1087 (1985).
- Hadjichristidis, N.; Xenidou, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Poulus, Y.; Avgeropoulos, A.; Sioula, S.; Paraskeva, S.; Velis, G.; Lohse, D.J., D.; Schulz, D.; Fetters, L.J.; Wright, P.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Sun, T.; Ruff, C.J. *Macromolecules*, **33**, 2424 (2000).
- Islam, M.T.; Juliani; Archer, L.A.; Varshney, S.K. *Macromolecules*, **34**, 6438 (2001).
- Islam, M.T.; Sanchez Reyes, J.; Archer, L.A. *Rheol. Acta*, **42**, 191 (2003).
- Jacovic, M.; Pollock, D., Porter, R.S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 517 (1979).
- Kapnistos, M.; Kirkwood, K.M.; Ramirez, J.; Vlassopoulos, D.; Leal, L.G. *J. Rheol.*, **53**, 1133 (2009).
- Karol, F. *J. Makromol. Symp.*, **8-9**, 563 (1995).
- Koutalas, G.; Iatrou, H.; Lohse, D.J.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, **38**, 4996 (2005).
- Kraus G.; Gruver, J.T. *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 800 (1969).
- Krigas, T.M.; Carella, J.M.; Struglinsky, M.J.; Crist, B.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 509 (1985).
- Larson, R. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions* (Butterworths, Boston, 1988).
- Larson, R.G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford Univ. Press, N.Y., 1999).
- Lee, J.H.; Fetters, L.J.; Archer, L.A. *Macromolecules*, **38**, 10763 (2005).
- Loadman, M. J. R. *Analysis of rubber and rubber-like polymers* (Kluwer Academic Publ., 1998).
- Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Fetters, L.J.; Xenidou, M; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Lyon; M.K. *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002).
- Marin, G.; Menezes E.; Raju, V.R.; Graessley, W.W. *Rheol. Acta*, **19**, 462 (1980).
- McLeish, T.C.B.; Larson, R.G. *J. Rheol.*, **42**, 81 (1998).
- Menezes, E.V.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1817 (1982).
- Morton, M. *Anionic Polymerization: Principles And Practice* (Academic Press, N.Y., 1983).
- Osaki, K.; Takatori, E.; Kurata, M.; Tsunashima, Y.; Kurata, M. *Macromolecules*, **20**, 525 (1987).
- Osaki, K.; Takatori, E.; Kurata, M.; Watanabe, H.; Yoshida, H.; Kotaka, T. *Macromolecules*, **23**, 4392 (1990).
- Palade, L.I.; Verney, V.; Attané, P. *Macromolecules*, **28**, 7051 (1995).
- Pearson, D.S.; Mueller, S.J.; Fetters, L.J.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2287 (1983).
- Pearson, D.S. *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 439 (1987).
- Pearson, D.S.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W.; Ver Strate, G.; von Meerwall, E. *Macromolecules*, **27**, 711 (1994).
- Phan-Thien, N. *Understanding viscoelasticity* (Springer Verlag, Berlín, 2002).
- Piel, C., *Polymerization of Ethene-co-a-Olefin: investigation on Short- and Long-Chain Branching and Structure-Property Relationships*, Dr. Rer. Nat. Thesis (University of Hamburg, 2005).
- Rahman, M.S.; Aggarwal, R.; Larson, R.G.; Dealy, J.M.; Mays, J. *Macromolecules*, **41**, 8225 (2008).

- Raju, V.R.; Rachapudy, H.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1223 (1979).
- Raju, V.R.; Menezes, E.V.; Marin, G.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **14**, 1668 (1981).
- Rocheffort, W.E.; Smith, G.G.; Rachapudy, H.; Raju, V.R.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **17**, 1197 (1979).
- Roedel, M.J., *Am. Chem. Soc.*, **75**, 6118 (1953).
- Roovers, J.; Zhou, L.L.; Toporowski, P.M.; van der Zwan, M.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules*, **26**, 4324 (1993).
- Rosedale, J.H.; Bates, F.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3542-3545 (1988).
- Scheirs, J.; Kaminsky, W. *Metallocene-based Polyolefins. Preparation, Properties and Technology* (John Wiley & Sons, UK, 1999).
- Shöene, W. Novolen Technology Holding. Comunicación privada (2005).
- Siginer, D.A.; De Kee, D.; Chhabra, R.P. *Advances in the Flow and Rheology of Non-Newtonian Fluids*, (Elsevier, Países Bajos, 1999).
- Stadler, F.J.; Auhl, D.; Munstedt, H. *Macromolecules*, **41**, 3720 (2008).
- Staudinger, H. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **53**, 1073 (1920).
- Suhm, J.; Schneider M.J.; Mühlaupt, R. En *Polypropylene. An A-Z reference*, Edit.: Karger-Kocsis, J. (Kluwer Academic Publ., 1999).
- Tadmor, Z.; Gogos, C.G. *Principles of Polymer Processing*, 2da ed. (John Wiley & Sons, N.Y., 2006).
- Tanner, R.I. *Engineering Rheology* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1985).
- Tezel A.K.; Oberhauser, J.P.; Graham, R.S.; Jagannathan, K.; McLeish, T.C.B.; Leal, L.G. *J. Rheol.*, **53**, 1193 (2009).
- Tuker III, C.L., *Fundamentals of Computer Modelling for Polymer Processing* (Hanser Publ., Munich, 1989).
- Utracki, L.A. *Polymer Blends Handbook* (Kluwer Academic, Alemania, 2002).
- Vega, D.A.; Milner, S.T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **45**, 3117 (2007).
- Villar, M.A.; Failla, M.D.; Quijada, R.; Santos Mauler, R.; Vallés, E.M.; Galland, G.B.; Quinzani, L.M. *Polymer*, **42**, 9269 (2001).
- Wang, S.; von Meerwall, E.D.; Wang, S.-Q.; Halasa, A.; Hsu, W.-L. Zhou, J.P.; Quirk, R.P. *Macromolecules*, **37**, 1641 (2004).
- Watanabe, H.; Matsumiya, Y.; Ishida, S.; Takigawa, T.; Yamamoto, T.; Vlassopoulos, D.; Roovers, J. *Macromolecules*, **38**, 7404 (2005).
- Whitte, W.M.; Randall, J.C.; Leigh, C.H. *Chem. Eng. Commun.*, **24**, 139 (1983).
- Wood-Adams, P; Costeux, S. *Macromolecules*, **34**, 6281 (2001).
- Ziegler, K. *German Patent 878,560* (1953).

Capítulo II

Reología

Reología es la ciencia que estudia la relación entre la deformación y el flujo de materiales complejos tales como los polímeros y los alimentos. En el caso particular de los polímeros, las propiedades reológicas dependen fuertemente de la estructura molecular y composición del material. En contraste con los fluidos Newtonianos simples, cuyo comportamiento en flujo queda descrito totalmente por *constantes materiales*, los polímeros necesitan de *funciones materiales* que dependen de la velocidad de deformación y de la historia de deformaciones aplicadas al material. Estas funciones resultan útiles, además, para clasificar y caracterizar los fluidos y para determinar los coeficientes de modelos reológicos que se utilizan para describir la relación constitutiva entre las tensiones y las deformaciones en flujo.

En la primera Sección de este Capítulo se presentan las ecuaciones que gobiernan el movimiento de un fluido, y se describen las funciones materiales que caracterizan la respuesta de los polímeros en flujos de corte simple. En la siguiente Sección se presentan algunos métodos experimentales para la determinación de esas funciones materiales, y cómo éstas dependen de la temperatura y los parámetros moleculares. Por último se hace una revisión de las ecuaciones constitutivas seleccionadas para este estudio junto con una breve descripción de la respuesta de estos modelos a algunos tipos de flujos, variando sus parámetros de ajuste.

2.1 Balances de Conservación

El movimiento de los fluido en condiciones isotérmicas queda descrito por las ecuaciones de conservación de masa y de cantidad de movimiento lineal. La ley de conservación de masa para un fluido incompresible, o *ecuación de continuidad*, se expresa matemáticamente como:

$$\nabla \cdot \underline{\mathbf{v}} = 0 \quad (2.1)$$

donde $\underline{\mathbf{v}}$ es la velocidad del fluido en cada punto del espacio y el tiempo. La ley de conservación de cantidad de movimiento lineal de un fluido de densidad ρ sujeto a un campo de fuerzas de volumen $\underline{\mathbf{f}}$ se escribe como:

$$\rho \left(\frac{\partial \underline{\mathbf{v}}}{\partial t} + \underline{\mathbf{v}} \cdot \nabla \underline{\mathbf{v}} \right) = -\nabla \cdot \underline{\boldsymbol{\pi}} + \rho \underline{\mathbf{f}} \quad (2.2)$$

El *tensor de tensiones totales* $\underline{\boldsymbol{\pi}}$ que aparece en la ec. (2.2) corresponde al flujo de momento lineal en cada lugar del espacio y el tiempo. El tensor $\underline{\boldsymbol{\pi}}$ es un tensor simétrico que usualmente se divide en dos partes (Bird *et al.*, 1987), una isotrópica (que en reposo corresponde a la presión termodinámica) y una que corresponde a las tensiones "extras" que surgen durante el flujo y que se anulan en condiciones de equilibrio

$$\underline{\boldsymbol{\pi}} = p \underline{\boldsymbol{\delta}} + \underline{\boldsymbol{\tau}} \quad (2.3)$$

donde p es la presión termodinámica, $\underline{\boldsymbol{\delta}}$ el tensor unidad, y $\underline{\boldsymbol{\tau}}$ el *tensor de tensiones extra*, normalmente conocido simplemente como *tensor de tensiones*. La ecuación de movimiento resulta entonces:

$$\rho \left(\frac{\partial \underline{\mathbf{v}}}{\partial t} + \underline{\mathbf{v}} \cdot \nabla \underline{\mathbf{v}} \right) = -\nabla p - \nabla \cdot \underline{\boldsymbol{\tau}} + \rho \underline{\mathbf{f}} \quad (2.4)$$

Los balances de masa y de cantidad de movimiento (ecs. (2.1) y (2.4)) forman un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales que no resultan suficientes para el cálculo de todas las variables de flujo. Para un fluido incompresible de densidad conocida ρ , las variables a calcular son: los tres componentes del vector velocidad $\underline{\mathbf{v}}$, la presión p y los seis componentes del tensor de tensiones $\underline{\boldsymbol{\tau}}$. Sólo seis de las componentes de $\underline{\boldsymbol{\tau}}$ son independientes porque éste es un tensor simétrico. La información adicional necesaria para poder calcular las variables mencionadas se obtiene de la *ecuación constitutiva*. Esta ecuación relaciona el estado de tensiones de un

material con la dinámica de flujo. Esta información es específica para cada material, por lo que no existe una única ecuación constitutiva que describa el comportamiento de todos los fluidos.

La ecuación constitutiva más simple es la de los *fluidos Newtonianos*

$$\underline{\underline{\tau}} = -\mu \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (2.5)$$

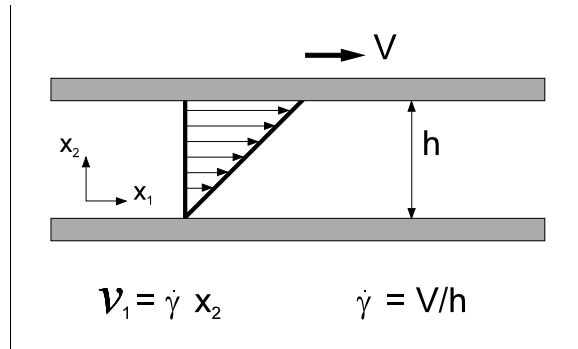
que describe una relación lineal e instantánea entre las componentes del tensor velocidad de deformación ($\dot{\underline{\underline{\gamma}}}$) y el estado de tensiones en cada punto del espacio y el tiempo. El coeficiente de proporcionalidad μ (conocido como *viscosidad*) es constante para una dada temperatura. El tensor velocidad de deformación está definido por

$$\dot{\underline{\underline{\gamma}}} = \nabla \underline{\underline{v}} + (\nabla \underline{\underline{v}})^\dagger \quad (2.6)$$

donde $(\nabla \underline{\underline{v}})^\dagger$ es el tensor transpuesto de la diada $\nabla \underline{\underline{v}}$.

2.2 Funciones Materiales

La descripción de los fluidos incompresibles no-Newtonianos es más complicada que la de los fluidos Newtonianos, los cuales quedan caracterizados sólo por dos *constantes materiales*, la viscosidad μ y la densidad ρ . La reología de líquidos poliméricos es descrita por *funciones materiales* que dependen de la velocidad de deformación y la historia de deformaciones aplicada al material. Estas funciones materiales se usan para la caracterización de materiales poliméricos y para determinar coeficientes en ecuaciones constitutivas del tensor de tensiones (Bird *et al.*, 1987). Existen dos flujos patrones estándar que se usan para caracterizar los líquidos poliméricos: los *flujos de corte* y los *flujos libres de corte*. El movimiento relativo de las partículas materiales en estos dos tipos de flujo es muy diferente. En los flujos de corte se pueden identificar superficies materiales (planos de fluido formados siempre por las mismas partículas que mantienen sus distancias relativas) que se deslizan unas con respecto a otras sin elongarse. Los flujos libres de corte, también llamados *flujos extensionales*, son flujos irrotacionales en los que siempre es posible definir un sistema de coordenadas ortogonales respecto del cual el tensor velocidad de deformación tiene forma diagonal (los elementos fuera de la diagonal son nulos). Consecuentemente, en los flujos libres de corte se generan sólo tensiones normales mientras que en los flujos de corte se generan componentes no-diagonales en el tensor de tensiones. En este trabajo sólo se utilizan flujos de corte unidireccionales por lo que en este Capítulo se presenta solamente la descripción de estos flujos.



Los flujos de corte unidireccionales son los flujos de corte más comúnmente utilizados. Estos quedan descritos por:

$$\begin{aligned} v_1 &= \dot{\gamma} x_2 \\ v_2 &= 0 \\ v_3 &= 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Figura 2.1 - Esquema del flujo de corte simple.

donde los subíndices 1, 2 y 3 identifican a las tres direcciones del sistema de coordenadas que

corresponden a la dirección de flujo, la dirección del mayor gradiente de velocidad y la dirección neutral o de menor gradiente, respectivamente. La velocidad de deformación de corte, o *velocidad de corte*, $\dot{\gamma}$, es la magnitud del tensor velocidad de deformación en flujo de corte:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} \underline{\dot{\underline{\underline{\epsilon}}}} : \underline{\dot{\underline{\underline{\epsilon}}}}} \quad (2.8)$$

$\dot{\gamma}$ puede ser función de la posición y el tiempo. Un flujo de corte se dice *homogéneo* si $\dot{\gamma}$ no es función de la posición. La Fig. 2.1 esquematiza lo que sería el flujo de corte simple entre placas paralelas.

Teniendo en cuenta la forma y simetría del tensor velocidad de deformación y asumiendo que el estado de tensiones en el fluido depende sólo del campo de flujo, la forma más general que el tensor de tensiones totales puede tener en los flujos definidos por la ec. (2.7) es:

$$\underline{\underline{\underline{\tau}}} = \begin{bmatrix} p + \tau_{11} & \tau_{21} & 0 \\ \tau_{21} & p + \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & p + \tau_{33} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

No obstante, dado que para fluidos incompresibles no se puede separar el valor de la presión respecto de las tensiones normales en ninguna medición, es imposible determinar el valor absoluto de la presión. Por lo tanto, las cantidades que resultan de interés experimental en la caracterización de polímeros son:

<i>Tensión de corte</i>	τ_{21}
<i>Primera diferencia de tensión normal</i>	$\tau_{11} - \tau_{22}$
<i>Segunda diferencia de tensión normal</i>	$\tau_{22} - \tau_{33}$

En la caracterización de los líquidos poliméricos se utilizan varios tipos de flujos de corte unidireccionales homogéneos. Estos se diferencian entre sí en las expresiones de $\dot{\gamma}(t)$. En las siguientes Subsecciones se presentan las definiciones de los flujos de corte unidireccionales usados en este trabajo y las funciones materiales que se definen para cada uno.

2.2.1 Flujo de Corte en Estado Estacionario

El flujo de corte en estado estacionario se obtiene aplicando una velocidad de corte $\dot{\gamma}$ constante. Las tensiones resultan, entonces, sólo función de la velocidad de corte aplicada. Este flujo da lugar a la definición de tres funciones materiales: la viscosidad, $\eta(\dot{\gamma})$, y el primer y el segundo coeficientes de tensión normal, $\Psi_1(\dot{\gamma})$ y $\Psi_2(\dot{\gamma})$ respectivamente. Estos coeficientes, que se conocen como *funciones viscométricas*, se definen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\eta(\dot{\gamma}) &\equiv -\tau_{21} / \dot{\gamma} \\ \Psi_1(\dot{\gamma}) &\equiv -(\tau_{11} - \tau_{22}) / \dot{\gamma}^2 \\ \Psi_2(\dot{\gamma}) &\equiv -(\tau_{22} - \tau_{33}) / \dot{\gamma}^2\end{aligned}\tag{2.10}$$

En el caso de *fluidos homogéneos*¹ y a bajas velocidades de corte, las funciones $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ tienden a valores constantes:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \equiv \eta_0 \quad \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \Psi_1(\dot{\gamma}) \equiv \Psi_{10}\tag{2.11}$$

donde η_0 es la *viscosidad a velocidad de corte nula* y Ψ_{10} el *primer coeficiente de tensión normal a velocidad de corte nula*. El cociente $\Psi_{10}/2\eta_0$ corresponde al *tiempo de relajación terminal* λ_0 que caracteriza los procesos de relajación más lentos de los polímeros. A velocidades de corte altas, tanto la viscosidad como el primer coeficiente de tensión normal de la mayoría de los fluidos macromoleculares decrecen a medida que $\dot{\gamma}$ aumenta, con un comportamiento que se conoce como de tipo “shear-thinning” o de “la ley de la potencia” ya que ambas funciones tienen una dependencia potencial con $\dot{\gamma}$ (ver Fig. 2.2). El rango de velocidades de corte en el cual ocurre la transición entre ambos comportamientos es angosto en el caso de fluidos de distribución angosta de pesos moleculares, pero aumenta si la distribución de pesos moleculares se hace más ancha.

¹ Dado que esta tesis se basa en el estudio reológico de PBs, es decir, polímeros homogéneos, todos los comentarios que se realizarán en el presente Capítulo sobre comportamientos típicos de las funciones materiales se referirán a **fluidos homogéneos**.

El segundo coeficiente de tensión normal, $\Psi_2(\dot{\gamma})$, es muy difícil de medir. En los pocos casos en que se ha medido con precisión se ha observado que es de magnitud bastante menor que $\Psi_1(\dot{\gamma})$, del orden del 10%, y de signo negativo (Bird *et al.*, 1987).

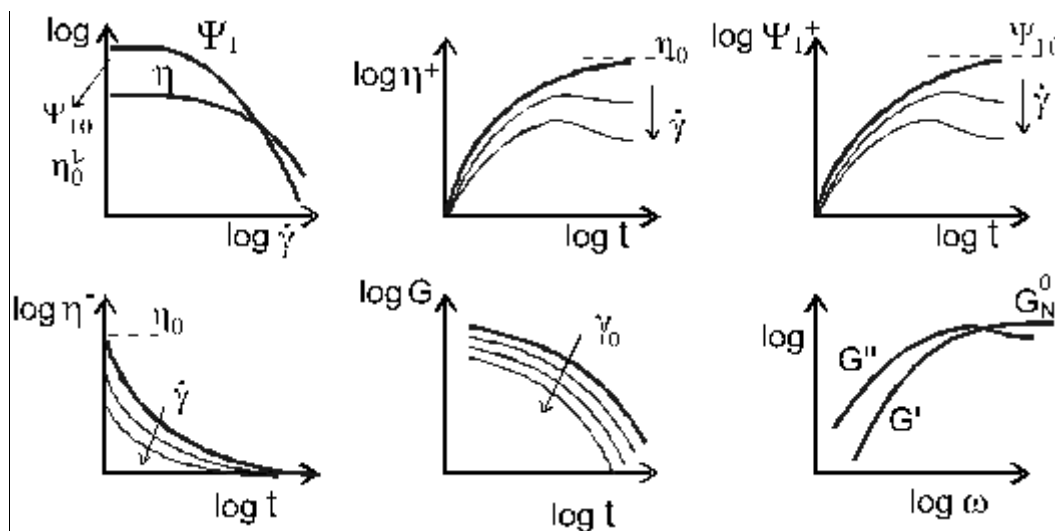


Figura 2.2 - Esquemas que muestran el comportamiento típico de diversas funciones materiales de líquidos poliméricos homogéneos.

2.2.2 Flujos de Corte No-Lineales Dependientes del Tiempo

La tensión de corte y las dos diferencias de tensiones normales que se miden en flujos de corte en estado no-estacionario dan lugar a funciones materiales que se corresponden con sus análogas definidas para el estado estacionario (η , Ψ_1 y Ψ_2) pero que, además de depender de la velocidad de corte, también son función del tiempo. Se definen tres flujos de corte transitorios típicos, que quedan determinados por las siguientes historias de deformación:

<i>Inserción de flujo de corte</i>	$\gamma = 0$ si $t < 0$	y	$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$ si $t \geq 0$
<i>Cesación de flujo de corte</i>	$\gamma = \dot{\gamma}_0$ si $t < 0$	y	$\dot{\gamma} = 0$ si $t \geq 0$
<i>“Step-strain”</i>	$\gamma_0 = \dot{\gamma}_0 \Delta t$		

donde γ_0 y $\dot{\gamma}_0$ indican valores fijos de deformación de corte y de velocidad de corte respectivamente. Δt representa un espacio muy pequeño de tiempo.

En los experimentos de *inserción de flujo de corte* se parte de un material originalmente en reposo con todos los componentes del tensor de tensiones nulos. En el instante $t=0$ se aplica súbitamente un flujo de corte en estado estacionario. El objetivo es observar los cambios que se

producen en las tensiones en el tiempo desde que comienza la deformación y a medida que se acercan a sus valores de estado estacionario. Este flujo permite definir las siguientes tres funciones materiales:

$$\begin{aligned}\eta^+(t, \dot{\gamma}_0) &\equiv -\tau_{21} / \dot{\gamma}_0 \\ \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}_0) &\equiv -(\tau_{11} - \tau_{22}) / \dot{\gamma}_0^2 \\ \Psi_2^+(t, \dot{\gamma}_0) &\equiv -(\tau_{22} - \tau_{33}) / \dot{\gamma}_0^2\end{aligned}\quad (2.12)$$

aunque en la práctica sólo se utilizan las dos primeras porque Ψ_2^+ resulta muy difícil de medir debido a su baja magnitud. A valores pequeños de velocidad de corte, se observa que las tensiones varían monótonicamente hasta alcanzar sus valores de estado estacionario, que corresponden a los de velocidad de corte nula (ver Fig. 2.2). A velocidades de corte mayores, los materiales poliméricos usualmente muestran un "sobrepico" en las tensiones de manera que las funciones η^+ y Ψ_1^+ evolucionan pasando por un máximo (a veces seguido de oscilaciones de magnitud decreciente) antes de alcanzar el valor de estado estacionario a tiempos mayores. En el caso de fluidos poliméricos simples parece cumplirse que la deformación a la cual se alcanza η_{\max}^+ es constante ($\gamma_{\max} \sim 2-3$). Lo mismo sucede con la deformación a la cual se alcanza $\Psi_{1\max}^+$, aunque mayor que la correspondiente a η_{\max}^+ .

Los ensayos de **cesación de flujo de corte** (también llamados *relajación de corte*) permiten analizar cómo las tensiones relajan en el tiempo si se detiene súbitamente el movimiento cuando ya se ha alcanzado el estado estacionario en el flujo de corte. Este experimento queda descrito por las funciones de relajación:

$$\begin{aligned}\eta^-(t, \dot{\gamma}_0) &\equiv -\tau_{21} / \dot{\gamma}_0 \\ \Psi_1^-(t, \dot{\gamma}_0) &\equiv -(\tau_{11} - \tau_{22}) / \dot{\gamma}_0^2 \\ \Psi_2^-(t, \dot{\gamma}_0) &\equiv -(\tau_{22} - \tau_{33}) / \dot{\gamma}_0^2\end{aligned}\quad (2.13)$$

aunque Ψ_2^- no se utiliza en la práctica. Estas funciones decrecen monótonicamente desde sus valores de estado estacionario a cero (ver Fig. 2.2). La velocidad inicial con que decrecen las tensiones (pendiente inicial) aumenta cuanto mayor es la velocidad de corte previamente aplicada.

Otro tipo de ensayo de flujo de corte transitorio es el de **relajación de tensiones después de un desplazamiento de corte súbito** o "step-strain". En la práctica este flujo se produce aplicando una velocidad de corte alta, $\dot{\gamma}_0$, durante un período de tiempo muy pequeño, Δt . De esta manera se genera una deformación de corte $\gamma_0 = \dot{\gamma}_0 \Delta t$. Como en el caso anterior, el experi-

mento consiste en seguir la relajación de las tensiones en el tiempo una vez finalizado el desplazamiento. Este flujo define dos funciones materiales denominadas *módulos de relajación*:

$$\begin{aligned} G(t, \gamma_0) &\equiv -\tau_{21} / \gamma_0 \\ G_{\Psi_1}(t, \gamma_0) &\equiv -(\tau_{11} - \tau_{22}) / \gamma_0^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Para deformaciones pequeñas la tensión de corte es proporcional a la deformación aplicada, por lo que el módulo de relajación es sólo función del tiempo, i.e.

$$\lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} G(t, \gamma_0) = G(t) \quad (2.15)$$

El módulo de relajación $G(t)$ posee información equivalente a los módulos viscoelásticos lineales $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ (Ferry, 1980) que se definirán a continuación. Ellos quedan relacionados a través de una transformada de Fourier que vincula el dominio de frecuencias con el dominio del tiempo. A medida que la deformación aplicada aumenta, los módulos de relajación disminuyen.

Experimentalmente se ha observado que para fluidos poliméricos simples las tensiones τ_{21} y $\tau_{11} - \tau_{22}$ se relacionan en un experimento de *step-strain* de manera que:

$$\begin{aligned} \tau_{21} \gamma_0 &= \tau_{11} - \tau_{22} \\ \circ \quad G(t, \gamma_0) &= G_{\Psi_1}(t, \gamma_0) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Esta relación se conoce como la *regla de Lodge-Meissner* (Lodge y Meissner, 1972).

La dependencia de las funciones materiales transitorias presentadas en esta Sección con parámetros de flujo y moleculares será analizada en más detalle en las Revisiones Bibliográficas que se presentan en el Capítulo IV.

2.2.3 Flujo de Corte Oscilatorio de Pequeña Amplitud

En el flujo de corte oscilatorio se somete al fluido a una deformación sinusoidal de frecuencia ω y amplitud γ^0 ,

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \gamma^0 \sin \omega t \\ \dot{\gamma}(t) &= \gamma^0 \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}^0 \cos \omega t \end{aligned} \quad (2.17)$$

Para deformaciones γ^0 suficientemente pequeñas, las tensiones medidas varían también sinusoidalmente (comportamiento lineal), pero fuera de fase con respecto a la deformación.

En experimentos de flujo de corte oscilatorio es costumbre medir solamente la tensión de corte y expresarla como la suma de dos componentes; una en fase y la otra 90° fuera de fase respecto de la deformación. Esto es:

$$\begin{aligned}\tau_{21} &= -G'(\omega) \gamma^0 \sin \omega t - G''(\omega) \gamma^0 \cos \omega t \\ \tau_{21} &= -\eta''(\omega) \dot{\gamma}^0 \sin \omega t - \eta'(\omega) \dot{\gamma}^0 \cos \omega t\end{aligned}\quad (2.18)$$

donde G' y G'' se denominan *módulo elástico* o *de almacenamiento* y *módulo viscoso* o *de pérdida* respectivamente. Estas funciones materiales son extensivamente utilizadas para estudiar el comportamiento viscoelástico lineal de materiales poliméricos. Esto se debe a que el flujo oscilatorio de pequeña amplitud no aleja demasiado a las moléculas de sus conformaciones en el reposo, por lo que la respuesta del material refleja principalmente su estructura molecular y su morfología. La *viscosidad dinámica*, $\eta''=G''/\omega$, y la *rigidez dinámica*, $\eta'=G'/\omega$, son propiedades viscoelásticas lineales que contienen información equivalente a la de los módulos dinámicos. Otro parámetro que se puede calcular a partir de estos módulos es el *ángulo de desfase*, δ , entre la deformación aplicada y las tensiones medidas, el cual corresponde a:

$$\delta = \tan^{-1} G''/G' \quad (2.19)$$

En la región de bajas frecuencias, o “región terminal”, los polímeros de estructura lineal y de baja polidispersión presentan un comportamiento típico donde G' es proporcional al cuadrado de la frecuencia ($G'(\omega) \propto \omega^2$) y G'' es proporcional a la frecuencia ($G''(\omega) \propto \omega$). Consecuentemente, los coeficientes η''/ω y η' presentan una meseta de valor invariable con la frecuencia en esta región. Estos valores se corresponden con los que presentan las funciones viscométricas η y Ψ_1 cuando la velocidad de corte tiende a cero (Bird *et al.*, 1987):

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \eta_0 \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} 2\eta''(\omega)/\omega = \Psi_{10} \quad (2.20)$$

A frecuencias intermedias, o “región de transición”, y para pesos moleculares mayores que un peso molecular crítico (M_c) el módulo elástico alcanza un valor constante mientras que el módulo viscoso pasa por un máximo y un mínimo antes de seguir aumentando a muy altas frecuencias. La meseta que presenta G' es llamada “meseta gomosa” (ver Sección 2.5) y el valor del módulo elástico en esta meseta se conoce como *módulo de plateau*, G_N^0 . La extensión de esta zona es mayor cuanto mayor es el peso molecular del material. La viscosidad dinámica y la rigidez dinámica en esta zona decrecen abruptamente con la frecuencia (con distintas pendien-

tes) con un comportamiento de tipo potencial. La región terminal está dominada por los procesos de relajación más lentos de los materiales (determinados por movimientos globales de las moléculas más grandes), mientras que la región de transición es afectada por los procesos de relajación relativamente más rápidos (correspondientes a movimientos de moléculas pequeñas o secciones de moléculas). A muy altas frecuencias se encuentra la zona dominada por la relajación vítrea de los polímeros que es consecuencia de los movimientos a escala de unos pocos átomos de las moléculas. En esta zona los módulos dinámicos vuelven a crecer con la frecuencia alcanzando un comportamiento que es independiente del peso molecular.

Como se deduce del párrafo anterior, existe bastante similitud entre el comportamiento de las funciones $\eta'(\omega)$ y $\eta(\dot{\gamma})$ en el flujo de los fluidos poliméricos "simples". Se ha observado que no sólo tienden al mismo valor cuando sus argumentos tienden a cero sino que, además, a medida que aumenta la velocidad de deformación, ambas funciones comienzan a decrecer a valores equivalentes de frecuencia y de velocidad de corte. La diferencia entre estas funciones se presenta a altas deformaciones y frecuencias donde se ha observado que $\eta'(\omega)$ decrece más rápidamente con la frecuencia que $\eta(\dot{\gamma})$ con la velocidad de corte. Cox y Merz sugirieron una forma empírica de relacionar los datos obtenidos en medidas dinámicas con los obtenidos en flujo de corte en estado estacionario, que se conoce como *Regla de Cox-Merz* (Bird *et al.*, 1987):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} = \eta'(\omega) \left[1 + \left(\frac{\eta''}{\eta'} \right)^2 \right]^{0.5} \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (2.21)$$

donde $\eta^* = (\eta'^2 + \eta''^2)^{0.5}$ es la *viscosidad dinámica compleja*. Otra relación empírica útil, análoga a la de Cox-Merz, es la *Regla de Laun*, que se utiliza para relacionar parámetros elásticos de fluidos poliméricos simples (Laun, 1986):

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta''(\omega)}{\omega} \left[1 + \left(\frac{\eta''}{\eta'} \right)^2 \right]^{0.7} \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (2.22)$$

Estas reglas resultan muy útiles para ampliar el rango de mediciones de las funciones viscométricas tanto a bajas velocidades de corte (donde las pequeñas fuerzas generadas limitan las mediciones) como a altos $\dot{\gamma}$ (donde las grandes deformaciones que sufren las muestras producen fuertes distorsiones en las mediciones).

Otra parámetro utilizado en la caracterización de polímeros es la *capacidad recuperable de estado estacionario*, J_e^0 , o simplemente *capacidad recuperable* ("recoverable compliance").

Esta función material se define en flujo de corte en estado estacionario de “*creep*” (tensión de corte constante) en el que se retira súbitamente (en $t=0$) la tensión de corte, τ_0 , aplicada. Se miden las tensiones que relajan a cero y la deformación recuperada en función del tiempo (Bird *et al.*, 1987). Para tiempos grandes y deformaciones pequeñas, la deformación recuperada tiende a un valor constante (*ultimate recoil*), γ_∞ , que es función del flujo de corte precedente. Así se define:

$$\gamma_\infty \equiv J_e^0 \tau_0 \quad (2.23)$$

La capacidad recuperable es un parámetro elástico que está relacionado con todas las otras propiedades viscoelásticas lineales. En este trabajo no se medirá en forma directa J_e^0 pero se la calculará en forma indirecta a partir de las mediciones dinámicas:

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2} = \frac{\Psi_{10}}{2 \eta_0^2} \quad (2.24)$$

donde se ha hecho uso de la ec. (2.20). Este parámetro también permite calcular el tiempo de relajación terminal

$$\lambda_0 = J_e^0 \eta_0 \quad (2.25)$$

que, por ser válido para deformaciones pequeñas (ver Sección 2.6.1), caracteriza los procesos lentos de relajación y su valor es cercano al del tiempo de relajación máximo del material.

2.3 Métodos Experimentales para la Determinación de las Funciones Materiales de Corte

Los flujos de corte, en contraposición con los flujos libres de corte, son los más usados para determinar funciones materiales ya que son los más simples de implementar. Las propiedades de un fluido se definen en término de la respuesta del líquido a una deformación conocida. Para que una deformación sea conocida, y no se vea afectada por el fluido analizado, el flujo debe ser “controlable”. Que un flujo sea controlable significa que, dadas ciertas condiciones de borde, debe ocurrir una determinada deformación, independientemente del material involucrado. Por otra parte, dado que las propiedades de los fluidos poliméricos dependen también del tiempo, es necesario que no sólo la deformación sea controlada sino también la historia de deformaciones de cualquier elemento de fluido. Por estas razones los flujos más utilizados en

la caracterización de polímeros son los flujos *uniformes* u *homogéneos*, donde el gradiente de velocidad es independiente de la posición, y los *flujos viscométricos*, donde la deformación es independiente del tiempo aunque no necesariamente de la posición. Otros factores a tener en cuenta en la selección de flujos son las limitaciones de cada arreglo experimental. Las técnicas experimentales están afectadas por inestabilidades de flujo, efectos de borde, factibilidad de velocidades y posiciones de las piezas mecánicas, no-uniformidades en temperatura, calentamiento viscoso, etc.

Las geometrías más comúnmente usadas para generar flujos de corte son: *cono y plato*, *platos paralelos*, *tubo capilar*, y *cilindros concéntricos* (Bird *et al.*, 1987; Morrison, 2001). A continuación se comentan brevemente las dos primeras geometrías listadas ya que son las que se usaron en este trabajo. Ellas se esquematizan en la Fig. 2.3.

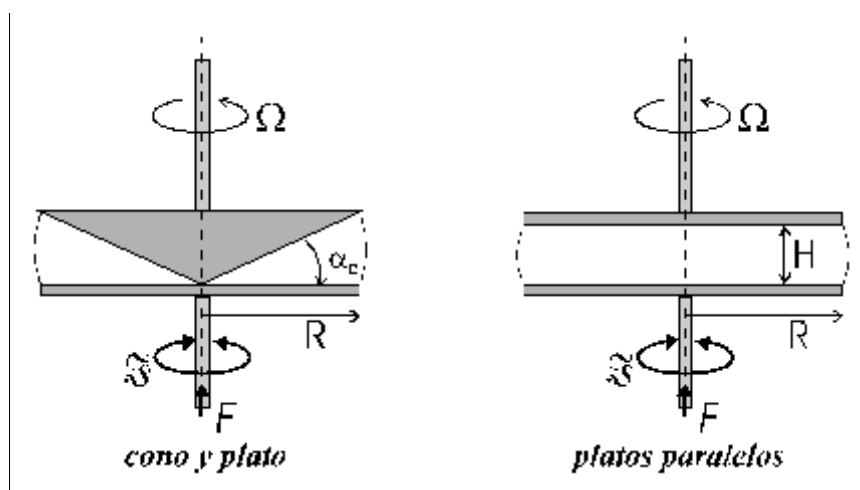


Figura 2.3 - Esquema de las geometrías de *cono y plato* y *platos paralelos*

La geometría de *cono y plato* es la más extensamente usada para medir las funciones materiales de corte en estado estacionario y transitorias. Esta geometría consta de un cono de ángulo muy pequeño y un plato, ambos de radio R . Una de estas dos piezas puede girar u oscilar mientras la otra permanece fija. De esta manera se genera un flujo controlable que tiene la gran ventaja de poseer una velocidad de corte uniforme, dada por:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha_c} \quad (2.26)$$

donde Ω es la velocidad de rotación de una de las dos piezas de la geometría y α_c es el ángulo del

cono. La velocidad de deformación homogénea genera tensiones de corte y normales que determinan:

$$\eta = \frac{3\mathfrak{S}}{2\pi R^3 \dot{\gamma}} \quad \Psi_1 = \frac{2F}{\pi R^2 \dot{\gamma}^2} \quad (2.27)$$

donde \mathfrak{S} y F son el torque y la fuerza normal totales, respectivamente, medidos por transductores conectados a una de las piezas de la geometría.

La geometría de **platos paralelos** se utiliza para medir las funciones viscométricas si se opera con una separación pequeña entre los platos de radio R ($H \ll R$). En esta geometría la velocidad de deformación no es constante sino que es función del radio, por lo que el material responde con distintas funciones materiales en cada posición radial. De todas maneras, el tratamiento matemático permite obtener las funciones viscométricas, que resultan dependientes de la variación del torque \mathfrak{S} y fuerza normal F con la velocidad de deformación aplicada. Las ecuaciones correspondientes son

$$\eta = \frac{\mathfrak{S}}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R} \left[3 + \frac{d\ln(\mathfrak{S}/2\pi R^3)}{d\ln \dot{\gamma}_R} \right] \quad \Psi_1 - \Psi_2 = \frac{F}{\pi R^2 \dot{\gamma}_R^2} \left[2 + \frac{d\ln(F/\pi R^2)}{d\ln \dot{\gamma}_R} \right] \quad (2.28)$$

donde $\dot{\gamma}_R = \Omega R/H$. A velocidades de deformación pequeñas, las derivadas en la ec. (2.28) tienden a uno y dos respectivamente y el flujo resulta viscométrico, igual que en el cono y plato.

Ninguna de las dos geometrías recién mencionadas se pueden utilizar a muy altas velocidades de deformación debido a problemas inerciales (flujos secundarios) y de calentamiento viscoso. En el caso de materiales de alta viscosidad y elasticidad se ha observado, además, la presencia de inestabilidades elásticas a altas velocidades de corte (Magda y Larson, 1988; McKinley *et al.*, 1991, 1991-b; Boger y Walters, 1993).

Los dos arreglos experimentales recién mencionados se pueden usar también para generar flujo oscilatorio de pequeña amplitud y determinar los módulos dinámicos. Mientras se trabaje con deformaciones pequeñas se estará dentro del régimen viscoelástico lineal y los módulos quedarán directamente determinados por el torque \mathfrak{S} y el ángulo de desfase δ medidos. Esto es:

Cono y Plato

$$G' = \frac{3\mathfrak{S}\omega}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_0} \cos \delta \quad G'' = \frac{3\mathfrak{S}\omega}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_0} \sin \delta \quad \dot{\gamma}_0 = \frac{\Omega}{\alpha_c} \quad (2.29)$$

Platos Paralelos

$$G' = \frac{2\mathfrak{S}\omega}{\pi R^3 \dot{\gamma}_0} \cos \delta \quad G'' = \frac{2\mathfrak{S}\omega}{\pi R^3 \dot{\gamma}_0} \sin \delta \quad \dot{\gamma}_0 = \frac{\Omega R}{H} \quad (2.30)$$

donde la velocidad angular Ω se calcula como el producto de la frecuencia ω por la amplitud angular θ_0 del movimiento oscilatorio.

2.4 Efecto de la Temperatura Sobre las Funciones Materiales

Las funciones materiales dependen fuertemente de la temperatura. En el caso de muchos materiales poliméricos simples, se ha observado que las funciones materiales medidas en el estado fundido a distintas temperaturas constituyen curvas (en función de $\dot{\gamma}$, ω o t , según el caso) que tienen “formas similares”. Esto ha llevado al desarrollo del método de *superposición tiempo-temperatura* que permite combinar curvas de datos obtenidos a distintas temperaturas para obtener curvas maestras a una temperatura de referencia T_0 (Ferry, 1980). Este procedimiento se fundamenta en el concepto de que todos los procesos de relajación que intervienen en la ventana de deformaciones aplicadas son afectados por la temperatura de la misma manera. Los materiales que se comportan de esta manera se denominan “termo-reológicamente simples”, en oposición a los “termo-reológicamente complejos”, en los que es imposible construir curvas maestras por corrimiento de los datos a distintas temperaturas.

El método de superposición tiempo-temperatura considera que cuando se aplica una misma deformación a un material a dos temperaturas diferentes ($\gamma(T_0) = \gamma(T)$) resulta que:

- a) las tensiones generadas en el polímero escalan con un factor $b_T(T)$ que es levemente dependiente de la temperatura

$$\tau_{ij}(T_0) = b_T \tau_{ij}(T) \quad (2.31)$$

y

- b) el tiempo involucrado en la deformación escala con un factor empírico $a_T(T)$, que es fuertemente dependiente de la temperatura, esto es

$$t(T_0) = t(T) / a_T \quad \omega(T_0) = a_T \omega(T) \quad \dot{\gamma}(T_0) = a_T \dot{\gamma}(T) \quad (2.32)$$

donde la dependencia de la densidad con la temperatura es generalmente despreciada.

De acuerdo a estas consideraciones, la aplicación del método de superposición tiempo-

temperatura a distintos tipos de historias de deformación permite obtener curvas maestras de las funciones materiales a la temperatura de referencia T_0 al representar:

$$\begin{aligned}
 b_T G(t, T) & \text{ vs } t / a_T \\
 b_T G'(\omega, T) & \text{ vs } a_T \omega \\
 b_T G''(\omega, T) & \text{ vs } a_T \omega \\
 b_T \eta'(\omega, T) / a_T & \text{ vs } a_T \omega \\
 b_T \eta''(\omega, T) / a_T & \text{ vs } a_T \omega \\
 b_T \eta(\dot{\gamma}, T) / a_T & \text{ vs } a_T \dot{\gamma} \\
 b_T \Psi_1(\dot{\gamma}, T) / a_T^2 & \text{ vs } a_T \dot{\gamma} \\
 b_T \eta^+(t, \dot{\gamma}_0, T) / a_T & \text{ vs } t / a_T \\
 & \text{ etc}
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

Las funciones $b_T \eta_0 / a_T$, $b_T \Psi_{10} / a_T^2$, $b_T J_e^0$ y $b_T G_N^0$ son, entonces, independientes de la temperatura.

El efecto del factor de corrimiento b_T es frecuentemente despreciado, excepto que se consideren rangos muy amplios de temperatura o se esté realizando un trabajo detallado de modelado. La dependencia de b_T con la temperatura generalmente se modela de acuerdo con la predicción del *modelo de Rouse* (Larson, 1999), esto es:

$$b_T(T) = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \tag{2.34}$$

aunque hay trabajos en la literatura que han desarrollado modelos más complejos teniendo en cuenta el efecto de la temperatura sobre las conformaciones de las moléculas (Graessley y Edwards, 1981).

Para materiales procesados a temperaturas relativamente alejadas de la temperatura de transición vítrea, T_g , esto es $T \geq T_g + 100^\circ\text{C}$, se observa que la dependencia del factor de corrimiento a_T con la temperatura queda descrita por una expresión exponencial de "tipo Arrhenius":

$$a_T = \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \tag{2.35}$$

donde ΔH es la energía de activación de flujo y R la constante universal de los gases. Las poliolefinas homogéneas fundidas son un ejemplo de materiales en los que el método de superposición tiempo-temperatura es muy usado para obtener una caracterización reológica más completa. En las condiciones normales de procesamiento, la dependencia del factor de corrimiento de estos materiales con la temperatura es normalmente descrita por la ec. (2.35)

(Gahleitner, 2001).

A temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea, la ecuación de William, Landel y Ferry, conocida como *ecuación WLF*, ha sido usada exitosamente para describir la dependencia con la temperatura de los parámetros reológicos de una gran cantidad de polímeros (Rohn, 1995). La ecuación WLF es de la forma:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2 + (T-T_0)} \quad (2.36)$$

donde C_1 y C_2 son constantes de ajuste. Si T_0 es la temperatura de transición vítrea, y no se conocen valores experimentales específicos de las constantes de ajuste para un determinado material, C_1 y C_2 suelen tomarse como 17.44 y 51.6K respectivamente (Ferry, 1980).

La utilidad del método de superposición tiempo-temperatura va más allá de la construcción de curvas maestras de las funciones materiales. Los coeficientes ΔH , C_1 y C_2 que resultan del ajuste de a_T a los modelos citados (ecs. (2.35) y (2.36)) permiten obtener información muy valiosa sobre la estructura de los polímeros ya que sus valores dependen fuertemente de ella. La determinación de estos coeficientes provee un método que permite diferenciar tipos de polímeros y cambios en la estructura molecular para una dada especie de polímero. Así, por ejemplo, la presencia de ramas cortas afecta el valor de la energía de activación del PE lineal convencional (~ 3300 K) aumentando a medida que la concentración de ramas cortas aumenta (Carella, 1982; Villar *et al.*, 2001). La energía de activación de poli- α -olefinas alcanza su valor máximo para polímeros con ramas de 4 átomos de carbono y luego decrece para ramas más largas (Rohn, 1995). El valor mínimo es de aproximadamente 2150 K. El cambio se debe al aumento del coeficiente de fricción y del volumen libre al aumentar el largo de las ramas. Una vez alcanzado el valor máximo, el efecto dominante es el aumento del volumen libre. El PS es uno de los materiales más sensibles a la temperatura ($\Delta H/R \sim 14000$ K) y esto es debido a la presencia de los voluminosos grupos fenilo.

Por otro lado, el mecanismo que controla el aumento de energía de activación causado por la presencia de ramas largas ($\Delta H/R$ del LDPE es de ~ 6600 K) es el de la participación de las ramas en entrecruzamientos físicos que, a la vez, disminuyen el volumen hidrodinámico de la cadena de polímero (Pérez *et al.*, 2002). En PE, una rama debe tener un número de aproximadamente 230 carbonos para ser considerada larga. Nuevamente aparecen dos mecanismos con efectos opuestos que compiten y que llevan a que la energía de activación alcance un valor máxi-

mo para aproximadamente 25 ramas largas (en PE de 10^5 g/mol) para luego comenzar a disminuir por efecto de la reducción del volumen hidrodinámico de la molécula (Bersted, 1985; Rohn, 1995). En el caso de estrellas, algunos sistemas presentan comportamiento termo-reológicamente simple (Milner y McLeish, 1998a; Pryke *et al.*, 2002), mientras que otros son termo-reológicamente complejos (Carella *et al.*, 1986; Levine y Milner, 1998).

Cuando el método de superposición falla significa que los tiempos de relajación asociados con el material no comparten la misma dependencia con la temperatura. Esto suele ocurrir en las mezclas de polímeros, pero también se ha observado en polímeros líquido-cristalinos y materiales de baja polidispersión con estructuras ramificadas de distintas complejidades (Levine y Milner, 1998; Morrison, 2001; Villar *et al.*, 2001).

2.5 Efecto de la Estructura Molecular sobre Parámetros Reológicos

Experimentalmente se ha observado que variaciones en el peso molecular determinan cambios muy drásticos en las propiedades reológicas tanto de polímeros fundidos como de soluciones. Esto permite contar con métodos indirectos para la determinación de pesos moleculares, además de poder variar las propiedades finales de un determinado material variando su estructura molecular. La distribución de pesos moleculares y el grado y tipo de ramificaciones son otras variables importantes que afectan cuanti y cualitativamente a los parámetros reológicos. La viscosidad a velocidad de corte nula, la capacidad recuperable de estado estacionario y los módulos dinámicos son los parámetros sobre los que más se ha estudiado el efecto del peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el grado y tipo de ramificaciones.

2.5.1 Viscosidad a Velocidad de Corte Nula

Existe una importante cantidad de evidencia experimental que muestra que la viscosidad a velocidad de corte nula de polímeros lineales aumenta con el peso molecular promedio en peso según:

$$\begin{aligned} \eta_0 &\propto M_w & (M_w < M_c) \\ \eta_0 &\propto M_w^a & (M_w > M_c) \end{aligned} \quad (2.37)$$

donde M_c es un *peso molecular crítico*. El exponente a toma valores entre 3.3 y 3.7, siendo 3.4 el valor que se reporta más frecuentemente (Graessley, 1984; Larson, 1999). La relación

mostrada en la ec. (2.37) es válida aún para materiales polidispersos cuando el peso molecular utilizado es el peso molecular promedio en peso. En el caso de soluciones concentradas el comportamiento es equivalente, y la viscosidad está gobernada por el producto cM con $M_c|_{\text{solución}} = (\rho/c)M_c$, donde ρ es la densidad de la solución y c la concentración (Graessley, 1984).

La dependencia lineal con el peso molecular se puede explicar considerando las moléculas como cadenas flexibles que se mueven independientemente en un medio viscoso (Ferry, 1980). Al aumentar el tamaño de las moléculas o su concentración, éstas comienzan a enredarse y se generan "entrelazamientos", que son restricciones físicas temporarias entre distintas moléculas. Al aumentar el número de entrelazamientos por molécula, aumenta el número de restricciones topológicas sobre el movimiento de las moléculas, y aumentan drásticamente las propiedades reológicas ya que son función de la movilidad de las moléculas. El peso molecular crítico, M_c , es 2 a 3 veces mayor que el *peso molecular promedio entre entrelazamientos*, M_e (Bird *et al.*, 1987; Larson, 1999). Por ejemplo, los valores de M_e y M_c del PE lineal son aproximadamente 1250 y 3800 g/mol respectivamente (Graessley, 1984).

La mayoría de los modelos que logran predecir un comportamiento potencial de η_0 con el peso molecular están basados en el modelo de De Gennes (1979), que describe el movimiento de una cadena atrapada en una red permanente, y en el de Doi y Edwards (1979) quienes, utilizando los conceptos sugeridos por De Gennes, desarrollaron la que se conoce como *teoría de reptación*. Este modelo describe la respuesta de fluidos poliméricos sometidos a deformaciones externas considerando que las moléculas sólo pueden "reptar" en la dirección axial por una especie de "tubo" determinado por las moléculas vecinas que le impiden desplazamientos laterales. Esta teoría predice que $\eta_0 \sim M_w^3$ cuando el peso molecular tiende a infinito. La falta de concordancia con ésta y otras observaciones experimentales ha llevado a distintos autores a sugerir nuevos modelos que son, en general, modificaciones de la *teoría de reptación*.² En lo que hace a teorías cinéticas de sistemas macromoleculares, por su habilidad para predecir los fenómenos más importantes causados por los entrelazamientos en materiales lineales esencial-

² No obstante la gran cantidad de información experimental que concuerda en que el exponente es muy cercano a 3.4, Colby *et al.* (1987) mostraron que, para PBs de peso molecular ultra alto, el comportamiento de la viscosidad se aparta de este valor y, dentro de la dispersión de los resultados, se observa una dependencia con el peso molecular muy cercana a M_w^3 .

mente monodispersos³ de alto peso molecular, la teoría de Doi y Edwards fue el paso más importante dado desde la *teoría de Rouse* (Larson, 1999). Luego han surgido, como se dijo anteriormente, modificaciones a esta teoría. Por ejemplo, la consideración de un mecanismo adicional de relajación debido a *la fluctuación de longitud de contorno*, da como resultado mejores predicciones en la forma del espectro de relajación y una dependencia de η_0 y J_e^0 con el peso molecular más parecida a la observada experimentalmente (Doi, 1983; Roovers, 1986; Milner y McLeish, 1998b; Heusey *et al.*, 2004). Otro mecanismo frecuentemente tenido en cuenta es el *liberación coartada* (“*constraint release*”) que contempla el efecto de moléculas más pequeñas o extremos de cadenas que, al moverse, liberan de constrains a las más grandes permitiéndoles comenzar a relajar más rápido que por su propia reptación (Graessley, 1982; Wang *et al.*, 2004). Los modelos que contemplan este mecanismo de relajación logran mejorar la descripción de la viscoelasticidad lineal de polímeros polidispersos pero predicen, por ejemplo, que η_0 aumenta con la polidispersión. Para corregir este error hay que acudir a modelos aún más complejos que contemplan aún más mecanismos de relajación (Park y Larson, 2006).

Todos los comentarios anteriores son válidos para líquidos de moléculas lineales. Si la molécula es ramificada, es de esperar que su movimiento esté sujeto a más restricciones que en el caso de moléculas lineales. Si las ramas son relativamente cortas ($M_{\text{rama}} \ll M_e$), el comportamiento viscoelástico del material es muy similar al del material lineal (con coeficiente de fricción algo mayor, lo que lleva a una mayor energía de activación de flujo). Las viscosidades a velocidad de corte nula de un polímero lineal y uno con ramas cortas son muy similares si se comparan a igual radio medio de giro (Graessley, 1984). Sin embargo, si las ramas son largas y pueden participar de los entrelazamientos, el efecto es muy importante y la viscosidad η_0 del polímero ramificado crece muy rápidamente con M_w . La dependencia de η_0 con M_w ya no es simplemente potencial y parece ser una función exponencial de la longitud de las ramas (Graessley, 1984; Rohn, 1995). Distintos trabajos experimentales (basados en estrellas de funcionalidad entre 4 y 33) y teóricos (Quack y Fetters, 1977; Pearson y Helfand, 1984; Roovers, 1985; Fetters *et al.*, 1993; Lohse *et al.*, 2002) han demostrado la aplicabilidad de la siguiente relación para polímeros en estrella con distribución estrecha de pesos moleculares:

$$\eta_0 = \left(\frac{M_a}{M_e} \right)^b e^{v' \frac{M_a}{M_e}} \quad (2.38)$$

³ La expresión “monodisperso” se utiliza para hacer referencia a materiales que poseen una distribución muy angosta de pesos moleculares (polidispersión ≤ 1.1) (Carella *et al.*, 1986; Lohse *et al.*, 2002)

donde M_a es el peso molecular de cada rama de la estrella, M_c el peso molecular entre entrelazamientos, b una constante que puede tener valores entre 0.5 y 2 (siendo muy difícil de determinar experimentalmente ya que tiene una influencia muy pequeña en el cálculo de la viscosidad) y v' es un parámetro de ajuste cuyo valor es aproximadamente 0.5. Según esta expresión, la viscosidad es independiente de la funcionalidad de la estrella y aumenta exponencialmente con el peso molecular de sus ramas. Los escasos trabajos que analizan la relación entre la viscosidad y el peso molecular de polímeros en estrella de 3 ramas muestran que las estrellas de 3 ramas tendrían una viscosidad algo menor (~20% menor) que las de 4 o más ramas de igual M_a (Hadjichristidis y Roovers, 1985; Klein, 1986; Fetters et al., 1993). Esto se debería a la mayor capacidad de difusión que tendría el punto de ramificación de una estrella de 3 ramas, lo que les da a estos materiales un mecanismo adicional de relajación.

2.5.2 Primer Coeficiente de Tensión Normal a Velocidad de Corte Nula

El primer coeficiente de tensión normal a velocidad de corte nula es el parámetro reológico más sensible a cambios en el peso molecular y en la distribución de pesos moleculares (principalmente en lo que hace a la fracción de altos pesos moleculares). Para polímeros casi monodispersos se ha encontrado que (Laun, 1986):

$$\Psi_{10} \propto M_w^{7.0} \quad \text{para} \quad M_w > M_c \quad (2.39)$$

2.5.3 Capacidad Recuperable de Estado Estacionario

En muchos trabajos en los que se analiza el efecto de la estructura molecular sobre las propiedades de flujo de los materiales se prefiere el análisis de la capacidad recuperable de estado estacionario, J_e^0 , en lugar de los módulos dinámicos. Para materiales casi monodispersos se ha observado que (Ferry, 1980):

$$\begin{aligned} J_e^0 &\propto M & (M < M_c') \\ J_e^0 &\propto M^0 & (M > M_c') \end{aligned} \quad (2.40)$$

donde M_c' es un peso molecular crítico que resulta ser 2 a 5 veces mayor que M_c (ec. 2.37). Por ejemplo, el M_c' del PE es de aproximadamente 14400 g/mol (Graessley, 1984). La dependencia lineal de J_e^0 con el peso molecular que se observa a bajos pesos moleculares es correctamente predicha por el *modelo de Rouse*. El factor de proporcionalidad está dado por $(2/5)(1/\rho RT)$. Por

otra parte, la *teoría de reptación* logra predecir la independencia de la capacidad recuperable de estado estacionario respecto del peso molecular que se observa a partir de un peso molecular crítico (Doi y Edwards, 1979). La teoría de Doi y Edwards predice que $J_e^0 G_N^0 = 6/5$ mientras que, experimentalmente este producto es cercano a 2-3 (Graessley, 1980, 1984; Lohse *et al.*, 2002).

Cabe mencionar que, contrariamente a lo que ocurre con η_0 , la capacidad recuperable es extremadamente sensible al grado de polidispersión del polímero y, especialmente, a la presencia de una cola de altos pesos moleculares. Se ha encontrado que el factor $M_z M_{z+1}/M_w^2$ ajusta razonablemente el incremento de J_e^0 observado experimentalmente por el aumento de la polidispersión (Graessley, 1984)⁴.

Por otra parte, al igual que con η_0 , los polímeros ramificados de bajo peso molecular, presentan valores de J_e^0 más bajos que para sus equivalentes lineales. Sin embargo se ha observado que, a medida que el peso molecular y el peso molecular de las ramas aumenta, J_e^0 ya no es constante sino que sigue aumentando con el peso molecular haciéndose mucho mayor que el del material lineal equivalente. Se ha encontrado que la capacidad recuperable de polímeros en estrella se comporta según las predicciones del *modelo de Rouse-Ham* (Graessley, 1984):

$$J_e^0 = 0.4 \frac{(15f-14)}{(3f-2)^2} \frac{M}{\rho RT} \approx 0.26 \frac{M}{\rho RT} \Big|_{f=3} \quad (2.41)$$

donde f es el número de ramas por molécula. Según este modelo J_e^0 crece linealmente con el peso molecular, y depende de la funcionalidad del polímero ramificado.

2.5.4 Módulo de Plateau

Como se comentó en la Sección 2.2.3, el módulo elástico presenta una meseta en la región de transición cuyo valor (dado por el módulo de *plateau* G_N^0) es independiente del peso molecular aunque su extensión en el rango de frecuencias crece con el peso molecular. Los líquidos poliméricos formados por cadenas largas constituyen una red de moléculas entrelazadas. A velocidades de deformación (o frecuencias) relativamente altas, cuando los entrelazamientos no tienen tiempo de deformarse y se comportan como entrecruzamientos químicos, las propieda-

⁴ Los pesos moleculares promedio M_z y M_{z+1} son los cocientes entre el 3er y el 2do y entre el 4to y 3er momento de la distribución de pesos moleculares, así como M_n y M_w son los cocientes entre el 1er y el 0 y entre el 2do y 1er momento de esta distribución.

des del polímero resultan función de la concentración de segmentos de red y no de la extensión de las moléculas. De allí que el módulo de *plateau* está relacionado con el *peso molecular entre entrelazamientos* (M_e) (Graessley, 1984):

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (2.42)$$

Cabe mencionar que en la literatura se encuentran dos definiciones de M_e a partir del módulo de *plateau*, la que aquí se presenta (ec. 2.42) debida a Ferry (Ferry, 1980), y la usada por Fetters y colaboradores (1994) donde $G_N^0 = 4/5 \rho RT/M_e'$. El peso molecular entre entrelazamientos así definido resulta menor que el definido por Ferry ($M_e' = 4/5 M_e$).

El módulo de *plateau* también se puede estimar a partir del área bajo la zona terminal del módulo viscoso (Ferry, 1980):

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G''(\omega) d \ln \omega \quad (2.43)$$

Por otra parte, estudios experimentales (Ferry, 1980; Raju *et al.*, 1981; Carella, 1984) han demostrado que el módulo de *plateau* de polímeros lineales con dispersión angosta de pesos moleculares está relacionado con el máximo en el módulo viscoso G''_{\max} de la forma:

$$G_N^0 = 3.56 G''_{\max} \quad (2.44)$$

En el caso de los polímeros ramificados se ha observado experimentalmente que el módulo de *plateau* también permanece constante con el peso molecular y es similar al de los polímeros lineales, aunque existe mayor incertidumbre en su determinación ya que estos materiales poseen espectros de relajación más anchos que los polímeros lineales. Este resultado indicaría que el nivel de entrelazamientos totales no cambia con el número de ramificaciones.

2.6 Ecuaciones Constitutivas

Las *ecuaciones de estado reológicas* o *ecuaciones constitutivas* son expresiones matemáticas de la forma $f(\underline{\tau}, \underline{\gamma}, \dot{\underline{\gamma}}) = 0$, que describen la relación instantánea entre el tensor de tensiones y el campo de velocidad a la que es sometido un material. Estas ecuaciones intentan describir de forma precisa la respuesta de los fluidos a distintas solicitudes cinemáticas de manera que, conjuntamente con los balances de masa y de cantidad de movimiento, pueden describir cual-

quier flujo de un dado fluido. Una ecuación constitutiva se puede obtener a partir de teorías moleculares, que se desarrollan teniendo en cuenta la estructura de las moléculas y las interacciones intra- e inter-moleculares, o a partir de teorías del continuo, donde la estructura molecular del material no es tenida en cuenta y el fluido es tratado como un continuo. Los coeficientes que aparecen en las ecuaciones derivadas fenomenológicamente deben ser determinados a través de la comparación con datos experimentales de funciones materiales.

En la bibliografía es posible encontrar un gran número de ecuaciones constitutivas para líquidos poliméricos homo y heterogéneos. Estas ecuaciones han surgido como consecuencia de la incapacidad del modelo de Fluido Newtoniano (ec. (2.5)) de describir los fenómenos de flujo de fluidos poliméricos y de la variedad de respuestas que presentan los materiales macromoleculares ante una dada condición de flujo. Para los fluidos simples se han desarrollado dos tipos de ecuaciones reológicas de estado, las *ecuaciones diferenciales* y las *integrales*. Los modelos diferenciales poseen términos con derivadas del tensor de tensiones y/o del tensor de deformaciones, y los del tipo integral son expresiones donde las tensiones están representadas por una integral sobre la historia de deformaciones de un elemento de fluido. Los modelos diferenciales han resultado más exitosos o de más amplia difusión que los integrales por su aplicación en cálculos exploratorios en problemas de fluido-mecánica para conocer los efectos de la viscoelasticidad de los polímeros en geometrías complejas. La utilidad de un dado modelo es función de cuáles son las funciones materiales que más afecten a un dado flujo de un material, y de cuán bien el modelo logra describir esas propiedades.

A continuación se presentan y describen las ecuaciones constitutivas que se utilizan en esta tesis. Los modelos seleccionados son presentados en su forma “continua” pero con una breve descripción de sus fundamentos moleculares cuando así corresponde. Se presentan en un orden de complejidad matemática creciente que, por otra parte, coincide con un orden de desarrollo histórico y de calidad en la descripción de la dinámica de los fluidos poliméricos. Una discusión más amplia sobre ecuaciones constitutivas para líquidos poliméricos, que incluye los modelos que aquí se presentan, puede encontrarse en Tanner (1985), Bird *et al.* (1987, 1987-b), Piau y Agassant, 1996, Huilgol y Phan-Thien (1997) y Morrison (2001).

2.6.1 Modelos Viscoelásticos Lineales

Los modelos viscoelásticos lineales combinan términos lineales que modelan los comportamientos típicos de fluidos puramente viscosos (fluidos Newtonianos) y de sólidos puramen-

te elásticos (*modelo de Hooke*). Los modelos viscoelásticos lineales sólo son válidos en el límite de deformaciones y gradientes de deformación muy pequeños, cuando el material no se ha alejado demasiado de su conformación de equilibrio. Esta limitación proviene de los términos elásticos que provienen del *modelo de Hooke* para materiales puramente elásticos, el cual es válido para deformaciones infinitesimales.

Los modelos viscoelásticos lineales más simples son el *modelo de Maxwell* y el *modelo de Jeffrey*. Este último modela una solución formada por un sistema macromolecular, descrito por el *modelo de Maxwell*, y un solvente Newtoniano. Se comentará a continuación tan sólo el *modelo de Maxwell*, ya que en esta tesis sólo se trabaja con polímeros fundidos.

El *modelo de Maxwell* (MM) es una generalización tensorial del modelo planteado por Maxwell en 1867 para describir la tensión de corte de un material que fuera viscoso y elástico a la vez:

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda \frac{\partial \underline{\underline{\tau}}}{\partial t} = -\eta_0 \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (2.45)$$

donde λ es una constante de tiempo, normalmente llamada “tiempo de relajación” y η_0 es la viscosidad a velocidad de corte nula. Este modelo se reduce al modelo de fluido Newtoniano para $\lambda = 0$ y al *modelo de Hooke* para $\lambda \rightarrow \infty$.

La ec. (2.45) es una ecuación diferencial lineal de primer orden que se puede resolver para obtener un modelo integral explícito para el tensor de tensiones. Esto es:

$$\underline{\underline{\tau}} = - \int_{-\infty}^t \left(\frac{\eta_0}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda} \right) \dot{\underline{\underline{\gamma}}}(t') dt' \quad (2.46)$$

donde se ha utilizado la condición de borde que tanto la velocidad de deformación como las tensiones son finitas en $t = -\infty$. El término entre paréntesis en la ec. (2.46) es el *módulo de relajación* para el fluido de Maxwell. Cuando el MM se escribe de esta forma, es más evidente el carácter viscoelástico del fluido. Este modelo muestra que el estado de tensiones en el tiempo presente t depende tanto de la velocidad de deformación en ese instante del tiempo como de toda la historia de velocidades de deformación ocurridas en tiempos pasados t' , afectadas por un factor de peso que decae exponencialmente en el tiempo (tiende a cero cuando $t-t'$ crece).

Las dos formas del MM, tanto la diferencial como la integral, dadas por las ecs. (2.45) y (2.46) respectivamente, son equivalentes (para $\dot{\underline{\underline{\gamma}}}$ y $\underline{\underline{\tau}}$ son finitos en $t = -\infty$) y están limitadas a deformaciones infinitesimales (que es una limitación heredada del *modelo de Hooke*). Las

predicciones de este modelo son:

◆ *flujo de corte en estado estacionario*

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = 0 \quad \Psi_2(\dot{\gamma}) = 0 \quad (2.47)$$

◆ *inserción de flujo de corte*

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}_0) = \eta_0 (1 - e^{-t/\lambda}) \quad \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}_0) = 0 \quad \Psi_2^+(t, \dot{\gamma}_0) = 0 \quad (2.48)$$

◆ *cesación de flujo de corte*

$$\eta^-(t, \dot{\gamma}_0) = \eta_0 e^{-t/\lambda} \quad \Psi_1^-(t, \dot{\gamma}_0) = 0 \quad \Psi_2^-(t, \dot{\gamma}_0) = 0 \quad (2.49)$$

◆ *relajación de tensiones luego de un desplazamiento súbito*

$$G(t, \gamma_0) = \frac{\eta_0}{\lambda} e^{-t/\lambda} \quad G_{\Psi_1}(t, \gamma_0) = 0 \quad (2.50)$$

◆ *flujo oscilatorio de pequeña amplitud*

$$\eta'(\omega) = \frac{G''}{\omega} = \frac{\eta_0}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad \eta''(\omega) = \frac{G'}{\omega} = \frac{\eta_0 \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (2.51)$$

Estos resultados muestran que el fluido descrito por el MM no puede predecir ningún fenómeno asociado con comportamiento no-lineal ("shear thinning" de la viscosidad a altas velocidades de corte, existencia de tensiones normales en flujos de corte, sobrepico en las tensiones, etc.).

De los flujos listados, el flujo oscilatorio de pequeña amplitud es el único que cumple con la condición de "deformaciones pequeñas" y esto se refleja en el hecho que las ecs. (2.51) logran describir, al menos cualitativamente, el comportamiento de los módulos dinámicos. Las ecs. (2.51) son muy conocidas ya que casi todas las ecuaciones constitutivas se reducen al MM en el límite de deformaciones pequeñas (al desaparecer los términos no-lineales), y estas ecuaciones corresponden a las predicciones de la mayoría de los modelos (lineales o no) en flujo oscilatorio de pequeña amplitud. Por otra parte, de las ecuaciones anteriores se deduce:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta' = \eta_0 \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\eta''}{\omega} = \eta_0 \lambda \quad J_e^0 = \lambda / \eta_0 \quad G_N^0 = \eta_0 / \lambda \quad (2.52)$$

lo que ofrece un mecanismo para la determinación de propiedades correspondientes a deformaciones y velocidades de deformación pequeñas, esto es, la viscosidad a velocidad de corte nula, el tiempo de relajación terminal y la capacidad recuperable de estado estacionario. Sin embargo, a frecuencias altas, las ecs. (2.51), predicen que η' y η''/ω son proporcionales a ω^{-1} y ω^{-2} , respectivamente. La disminución de los parámetros dinámicos con el aumento de la frecuencia que predicen estas ecuaciones resulta demasiado grande en relación con el comportamiento observado experimentalmente. De allí que, generalmente, G_N^0 tampoco resulta correctamente predicho por el MM.

2.6.2 Modelos Viscoelásticos Cuasi-Lineales

Los modelos viscoelásticos cuasi-lineales son una generalización de las ecuaciones constitutivas viscoelásticas lineales que pueden ser usadas en flujos con deformaciones finitas. Estos modelos se denominan “cuasi-lineales” porque son lineales en el marco de un sistema de coordenadas de referencia objetivo, que se desplaza y se deforma con el material. El modelo cuasi-lineal más usado en la descripción de polímeros fundidos es el *modelo de Maxwell convectivo superior* conocido como *modelo de Maxwell convectivo* (MMC):

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda \underline{\underline{\tau}}_{(1)} = -\eta_0 \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (2.53)$$

$\underline{\underline{\tau}}_{(1)}$ corresponde a la *derivada convectiva covariante* del tensor de tensiones, la cual está definida por:

$$\underline{\underline{\tau}}_{(1)} = \frac{D\underline{\underline{\tau}}}{Dt} - \frac{1}{2} \left[\underline{\underline{\tau}} \cdot (\nabla \underline{\underline{v}}) + (\nabla \underline{\underline{v}})^\dagger \cdot \underline{\underline{\tau}} \right] \quad (2.54)$$

donde el primer término es la “derivada material” del tensor de tensiones ($D/Dt = \partial/\partial t + \underline{\underline{v}} \cdot \nabla$). Por otra parte, así como la ec. (2.46) es la expresión integral del *modelo de Maxwell* (ec. (2.45)), existe un modelo integral equivalente al MMC que se conoce como *modelo del Fluido “Gomoso” de Lodge*. Este es:

$$\underline{\underline{\tau}} = - \int_{-\infty}^t \left(\frac{\eta_0}{\lambda^2} e^{-(t-t')/\lambda} \right) \underline{\underline{\gamma}}_{[0]}(t, t') dt' \quad (2.55)$$

donde el término entre paréntesis es la “función memoria” (que corresponde a la derivada del módulo de relajación de la ec. (2.46)) y $\underline{\underline{\gamma}}_{[0]}$ es el tensor de deformaciones finitas relativo:

$$\underline{\gamma}_{[0]} = \underline{\delta} - \underline{E} \cdot \underline{E}^{\dagger} \quad \text{con:} \quad E_{ik}(x,t,t') = \frac{\partial x_i(x',t,t')}{\partial x'_k} \quad (2.56)$$

Una solución polimérica se puede modelar sumando a la ec. (2.53) el efecto de un solvente Newtoniano. De esa manera se obtiene otro modelo cuasi-lineal muy conocido, el *modelo de Jeffrey convectivo superior* o **Fluido de Oldroyd B**. Por otra parte, el uso de otras derivadas convectivas o corrotacionales da lugar a otros modelos cuasi-lineales que tienen algunas aplicaciones específicas pero que, en general, han sido poco utilizadas en la literatura.

El MMC, y su equivalente integral, son modelos que se pueden obtener a partir de diversas teorías moleculares, tales como el *modelo de Rouse*, el *modelo de Zimm*, el *modelo Bueche* y el *modelo para redes poliméricas de Lodge* (Tanner, 1985; Bird *et al.*, 1987-b). El *modelo de Rouse* considera el sistema como una solución diluida (sin interacciones intermoleculares) de macromoléculas modeladas como resortes infinitamente extensibles con la masa repartida entre dos esferas ubicadas en los extremos del resorte ("Hookean Dumbbells"), o como cadenas de N segmentos de esferas y resortes. Las interacciones Brownianas y las de arrastre hidrodinámico de las moléculas con el medio son consideradas isotrópicas. El *modelo de Zimm* (que resulta en el Fluido de Oldroyd B) corresponde al *modelo de Rouse* al que le suma la interacción hidrodinámica de las moléculas de polímero con un solvente Newtoniano. Por otra parte, el *modelo de Lodge* (ec. (2.55)) se obtiene a partir de teorías de redes considerando que los entrelazamientos se mueven en forma afín al continuo y modelando los segmentos de cadenas entre entrelazamientos como sistemas de esferas y resortes. En este modelo la velocidad de creación de entrelazamientos no es función del tiempo y la velocidad de destrucción de los puntos de entrelazamiento es constante.

Como se dijo anteriormente, el MMC (ec. (2.53)) y el Fluido de Lodge (ec. (2.55)) son ecuaciones equivalentes, una diferencial y la otra integral. Las predicciones en flujos de corte de estos modelos son:

◆ *flujo de corte en estado estacionario*

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = 2\eta_0\lambda \quad \Psi_2(\dot{\gamma}) = 0 \quad (2.57)$$

◆ *inserción de flujo de corte*

$$\begin{aligned} \eta^+(t, \dot{\gamma}_0) &= \eta_0 (1 - e^{-t/\lambda}) & \Psi_1^+(t, \dot{\gamma}_0) &= 2\eta_0\lambda \left[1 - \left(1 + \frac{t}{\lambda}\right) e^{-t/\lambda} \right] \\ \Psi_2^+(t, \dot{\gamma}_0) &= 0 \end{aligned} \quad (2.58)$$

◆ *cesación de flujo de corte*

$$\eta^-(t, \dot{\gamma}_0) = \eta_0 e^{-t/\lambda} \quad \Psi_1^-(t, \dot{\gamma}_0) = 2\eta_0 \lambda e^{-t/\lambda} \quad \Psi_2^-(t, \dot{\gamma}_0) = 0 \quad (2.59)$$

◆ *relajación de tensiones luego de un desplazamiento súbito*

$$G(t, \gamma_0) = G_{\Psi_1}(t, \gamma_0) = \frac{\eta_0}{\lambda} e^{-t/\lambda} \quad (2.60)$$

◆ *flujo oscilatorio de pequeña amplitud*

Ecuaciones (2.51) ... (igual que en el modelo lineal de Maxwell)

El MMC, a diferencia de los modelos viscoelásticos lineales, es aplicable sin restricciones de tipo de flujo. Sin embargo sus predicciones de la mayoría de las funciones materiales son más bien pobres e incluso cualitativamente incorrectas. El mayor avance respecto de los modelos lineales es que el MMC logra predecir la existencia de tensiones normales. Además, según este modelo, las fuerzas elásticas aparecen más lentamente que las de corte en la inserción de flujo de corte (ver ecs. (2.58)), y relajan a la misma velocidad en flujos de relajación de tensiones (ver ecs. (2.59) y (2.60)) obedeciendo la regla de Lodge-Meissner (ec. (2.16)). Estos también son avances del MMC respecto del MM. Sin embargo aún no se observa dependencia de ninguna de las funciones materiales con la velocidad de corte.

Los modelos viscoelásticos cuasi-lineales son los modelos viscoelásticos más simples que logran predecir la existencia tanto de fenómenos elásticos como transitorios. Además, no tienen limitaciones en su rango de aplicabilidad y contienen el modelo de fluido Newtoniano y el viscoelástico lineal como casos límites. Ya que no son capaces de describir la dependencia de las funciones materiales con la velocidad de deformación, estos modelos resultan útiles principalmente en estudios de exploraciones de flujos complejos.

2.6.3 Modelos Viscoelásticos No-Lineales

Existe una gran cantidad de ecuaciones constitutivas no-lineales que, de una manera u otra, tratan de mejorar las predicciones de los modelos más simples comentados anteriormente. Muchas de estas ecuaciones son empíricas, otras se derivan a partir de teorías de redes y otras a partir de la teoría cinética de soluciones contemplando efectos que las teorías de Rouse y Zimm no tienen en cuenta.

En esta tesis se utilizarán cuatro de las más difundidas ecuaciones constitutivas no-lineales de diversos orígenes. Ellas son: el *modelo de White y Metzner* (MWM), el *modelo de Giesekus* (MG), el *modelo de Phan-Thien y Tanner* (MPTT), y el *modelo de Wagner* (MW). El MWM (diferencial) es una generalización empírica del MMC. El MG (diferencial) se obtiene a partir de teorías cinéticas para soluciones diluidas. Los otros dos, el MPTT (diferencial) y el MW (integral), provienen de la teoría de redes (polímeros fundidos) y son modificaciones del modelo cuasi-lineal del *Fluido Gomoso de Lodge*. Cabe mencionar que, aunque casi todos estos modelos han sido desarrollados para rangos particulares de concentraciones, ellos han sido usados en la literatura en rangos mucho más amplios con resultados sorprendentemente buenos (Burdette, 1989; Quinzani y Vallés, 1985; Quinzani *et al.*, 1990, 1995; Kajiwara *et al.*, 1991; Baaijens *et al.*, 1994; Mitsoulis *et al.*, 1998; Tripathi *et al.*, 2000; Verbeeten, 2001; Schlatter *et al.*, 2005; Bhat *et al.*, 2008, 2009; Puangkird *et al.*, 2009; entre otros). La selección de estas ecuaciones constitutivas se ha hecho de manera de contar con modelos con diferentes fundamentos moleculares y en base a la calidad de sus predicciones (sobre todo en flujos de corte, que son los únicos que se usaran en esta tesis) y relativa sencillez (muchos de ellos tienen solución analítica para varias funciones materiales). En la actualidad existen varias teorías dinámicas que tienen sus fundamentos en la *teoría de reptación* de Doi y Edwards (1979) y que, mediante la incorporación de distintos mecanismos de relajación, logran predecir algunos comportamientos similares a los observados experimentalmente tanto en polímeros lineales como en estrella (des Cloizeaux, 1990; Milner y McLeish, 1998a, 1998b; Park y Larson, 2006; Kapnistos *et al.*, 2009). Sin embargo, aún las teorías más recientes, como el *modelo Pom-Pom extendido* (Verbeeten, 2001), la compleja *teoría de Likhtman y McLeish* (2002), o el *modelo de "slip-string"* (Likhtman, 2005) sólo representan algunas mejoras de las predicciones en algunos flujos no-lineales de polímeros polidispersos o con distintos tipos de ramificaciones, y muchas veces a costa de complejos cálculos computacionales.

Se presentan a continuación los cuatro modelos seleccionados. Para más detalles sobre los mismos se puede consultar la bibliografía citada al comienzo de la Sección.

Modelo de White y Metzner

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda(\dot{\gamma}) \underline{\underline{\tau}}_{(1)} = -\eta(\dot{\gamma}) \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (2.61)$$

$$\text{con} \quad \lambda(\dot{\gamma}) \equiv \eta(\dot{\gamma}) / \hat{G}$$

El MWM es un modelo empírico que se obtiene a partir del MMC reemplazando los coeficientes η y λ por funciones del segundo invariante del tensor velocidad de deformación que, para flujo de corte, es $\dot{\gamma}$. La dependencia de η y λ con la velocidad de corte hace que este modelo pueda predecir el comportamiento "shear thinning" de las funciones viscométricas pero, sin embargo, hace que el modelo no posea un límite viscoelástico lineal. Este es un defecto muy serio del MWM.

Modelo de Giesekus

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda \underline{\underline{\tau}}_{(1)} - \frac{\alpha\lambda}{\eta_0} \{\underline{\underline{\tau}} \cdot \underline{\underline{\tau}}\} = -\eta_0 \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (2.62)$$

El MG se obtiene a partir de considerar las moléculas de polímeros como Hookean dumbbells (infinitamente extensibles) disueltas en un medio Newtoniano. La ec. (2.62) es la forma simplificada del MG para el caso de polímeros fundidos, que corresponde a viscosidad de solvente $\eta_s = 0$. El "factor de movilidad" α está asociado a movimientos Brownianos anisotrópicos y a efectos de fricción hidrodinámica anisotrópica sobre las moléculas de polímero. Los parámetros λ y η_0 se ajustan generalmente con mediciones viscoelásticas lineales. Respecto del factor α , éste se debería calcular ajustando el modelo a medidas de funciones extensionales, ya que las predicciones del MG en estos flujos son muy sensibles al valor de este parámetro. Ante la carencia de datos extensionales, α se obtiene en este trabajo ajustando las predicciones del modelo a medidas de flujo de corte en estado estacionario.

Modelo de Phan-Thien y Tanner

$$Y(\text{tr}\underline{\underline{\tau}}) \underline{\underline{\tau}} + \lambda \underline{\underline{\tau}}_{(1)} + \frac{\xi}{2} \lambda (\dot{\underline{\underline{\gamma}}} \cdot \underline{\underline{\tau}} + \underline{\underline{\tau}} \cdot \dot{\underline{\underline{\gamma}}}) = -\eta_0 \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \quad (2.63)$$

$$\begin{array}{l} \text{con} \\ \text{o} \end{array} \quad \begin{array}{l} Y(\text{tr}\underline{\underline{\tau}}) = 1 - \varepsilon\lambda \text{tr}\underline{\underline{\tau}}/\eta_0 \\ Y(\text{tr}\underline{\underline{\tau}}) = \exp(-\varepsilon\lambda \text{tr}\underline{\underline{\tau}}/\eta_0) \end{array} \quad (2.64)$$

El MPTT es un modelo derivado de la teoría de redes mediante una modificación del *modelo del Fluido Gomoso de Lodge*. Este modelo permite el movimiento "no-afín" de los puntos de entrelazamiento respecto del continuo (a través de la "constante de desliza-

miento” ξ) e introduce velocidades de creación y destrucción de entrelazamientos que son función de la deformación a través de la $\text{tr}\underline{\underline{\tau}}$. La constante de deslizamiento ξ se obtiene del ajuste de las funciones viscométricas, ya que las predicciones de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ no muestran sensibilidad con respecto a la función $Y(\text{tr}\underline{\underline{\tau}})$. Las expresiones generalmente usadas para la función $Y(\text{tr}\underline{\underline{\tau}})$ se muestran en la ec. (2.64). El parámetro ε que aparece en ambas es un coeficiente positivo que se puede obtener del ajuste del modelo a medidas de viscosidad extensional. Dado que este trabajo no comprende estudios en flujos libres de corte y que las predicciones del MPTT en flujo de corte son insensibles al valor del parámetro ε , se considerará $\varepsilon=0$. El MPTT con $Y = 1$ tiene una expresión equivalente a la del *modelo de Johnson y Segalman* para viscosidad de solvente $\eta_s = 0$.

Modelo de Wagner

$$\underline{\underline{\tau}} = \int_{-\infty}^t M(t-t') \exp(-\beta|\gamma|) \underline{\underline{\gamma}}_{[0]} dt' \quad (2.65)$$

donde $\underline{\underline{\gamma}}_{[0]}$ es el tensor de deformaciones finitas relativo definido en la ec. (2.56) y $\gamma = \dot{\gamma}(t-t')$. El MW es un modelo integral que proviene de la teoría de redes, siendo una sofisticación del *modelo de Lodge* para líquidos gomosos. El considera una velocidad constante de creación de entrelazamientos e introduce un nuevo mecanismo de ruptura de segmentos de cadena. Esto es, además del mecanismo clásico de destrucción de entrelazamientos por movimiento Browniano (que corresponde al término $M(t-t')$ que existe aún para deformaciones pequeñas), este modelo considera un mecanismo que permite que la ruptura de entrelazamientos sea función de la deformación aplicada (dada por el término $\exp(-\beta|\gamma|)$). Es así que la función memoria aparece afectada por un término de amortiguación, exponencial en la deformación, que vale 1 para deformaciones pequeñas y tiende a 0 para deformaciones crecientes. El coeficiente β se calcula mediante el ajuste de las predicciones del modelo a datos de flujo de corte en estado estacionario.

Con la excepción del *modelo de White y Metzner*, el resto de las ecuaciones constitutivas se reducen al MM en el límite de las deformaciones pequeñas. Por esta razón, los parámetros λ y η_0 que se determinan a partir de mediciones de parámetros viscoelásticos lineales, son los

mismos en todos los modelos. La Tabla 2.1 presenta algunas de las predicciones más importantes de los cuatro modelos no-lineales listados anteriormente. Además, a modo de ejemplo, las Figs. 2.4 y 2.5 muestran las predicciones de los modelos provenientes de teorías moleculares correspondientes a las funciones viscométricas y a la viscosidad de inserción de flujo de corte (relativa al valor de estado estacionario). Las curvas mostradas corresponden a $\lambda=1s$, $\eta_0=1Pa.s$ y valores arbitrarios de los coeficientes no-lineales (es decir, los coeficientes que aparecen en los términos no-lineales). Estas figuras ejemplifican la sensibilidad de los modelos al valor de sus coeficientes específicos. Las ecuaciones constitutivas que tienen términos no-lineales en tensión, tienen más de una solución para las tensiones de estado estacionario. Sin embargo, de las posibles soluciones sólo una resulta físicamente factible (Bird, 1982; Petrie, 1990).

Tabla 2.1 - Características relevantes de las predicciones de los modelos viscoelásticos no-lineales en flujos de corte

	$\eta(\dot{\gamma})$	$\Psi_1(\dot{\gamma})$	$\Psi_2(\dot{\gamma})$	Inserción de Flujo de Corte
<i>White y Metzner</i>	$\eta(\dot{\gamma})$	$2\eta^2(\dot{\gamma})/\dot{G}$	0	Incremento monotónico al estado estacionario
<i>Giesekus</i>	shear thinning pendiente: -1	shear thinning pendiente: -1.5	shear thinning pendiente: -2 $\Psi_{20} = -\alpha\Psi_{10}/2$	Sobrepico antes del estado estacionario
<i>Phan-Thien y Tanner</i>	shear thinning pendiente: -2	shear thinning pendiente: -2	$-\xi\Psi_1/2$	Sobrepico y oscilaciones antes del estado estacionario
<i>Wagner</i>	shear thinning pendiente: -2	shear thinning pendiente: -3	0	Sobrepico antes del estado estacionario

Nota: la palabra “pendiente” se refiere a la pendiente final (a altos $\dot{\gamma}$) de las funciones viscométricas en gráficos log-log.

Todos los modelos predicen que la viscosidad y el primer coeficiente de tensión normal decrecen al aumentar la velocidad de corte, pero las pendientes a altos $\dot{\gamma}$ resultan demasiado abruptas comparadas con los valores normalmente observados en polímeros fundidos o en solución. Respecto del segundo coeficiente de tensión normal, solamente los modelos de *Giesekus* y *Phan-Thien y Tanner* predicen que es no nulo. En ambos casos Ψ_2 es negativo y más pequeño que Ψ_1 , lo que está de acuerdo con la mayoría de las observaciones experimentales. El

modelo de White y Metzner es el único modelo de los aquí considerados que no predice sobrepicos en los flujos de inserción de corte, en desacuerdo con las observaciones experimentales.

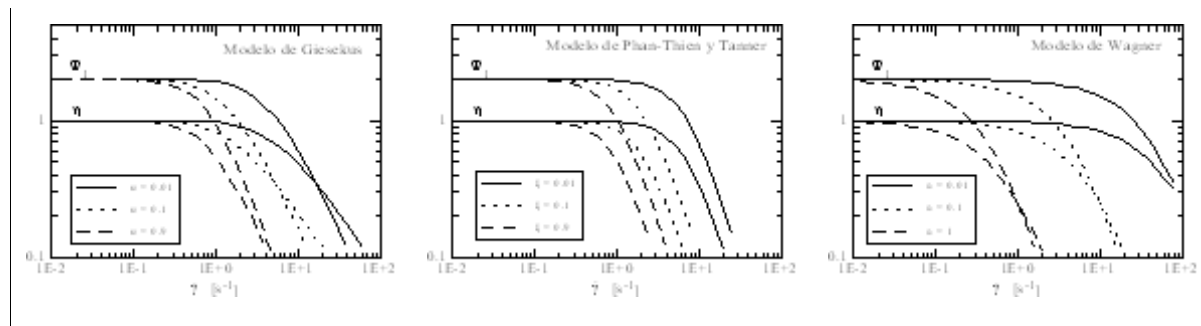


Figura 2.4 - Ejemplo de predicciones de las funciones viscométricas de los modelos provenientes de teorías moleculares para $\lambda=1$ s y $\eta_0=1$ Pa.s.

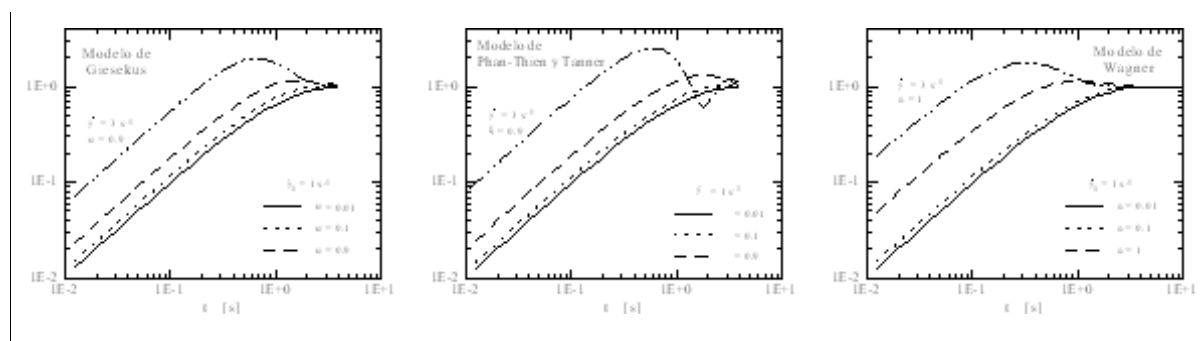


Figura 2.5 - Ejemplo de predicciones de $\eta^+(t; \dot{\gamma}_0)/\eta(\dot{\gamma}_0)$ de los modelos provenientes de teorías moleculares para $\lambda=1$ s y $\eta_0=1$ Pa.s.

2.6.4 Modelos de Multimodos

El defecto más serio de todos los modelos no-lineales listados en la sección precedente es que predicen pendientes muy agudas en la dependencia de las propiedades viscoelásticas lineales con ω y de las propiedades viscométricas con $\dot{\gamma}$ a altas velocidades de deformación. En forma equivalente, se observa que el módulo de relajación $G(t)$ (expresión entre paréntesis en la ec. (2.46)), que es el mismo para todos los modelos excepto el MWM, decae exponencialmente con el tiempo de manera más abrupta que la observada experimentalmente. Esta diferencia se debe principalmente a que los modelos presentados incluyen un solo modo de relajación. Los experimentos reológicos han demostrado que aún usando polímeros prácticamente monodispersos, un tiempo de relajación no es suficiente para caracterizar con precisión los diferentes procesos de relajación presentes en cadenas flexibles de un polímero. El módulo de relajación es más correctamente calculado usando un espectro de relajación, ya sea continuo o discreto

(Bird *et al.*, 1987; Morrison, 2001). Usando un espectro de relajación discreto, éste queda expresado de la forma:

$$G(t) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} e^{-t/\lambda_i} \quad (2.66)$$

donde λ_i y η_i son el tiempo de relajación y la viscosidad correspondientes al i -ésimo modo de relajación. Para modelos de multimodos, el tensor de tensiones se calcula como la sumatoria de las contribuciones individuales de cada modo, esto es:

$$\underline{\underline{\tau}} = \sum_i \underline{\underline{\tau}}_i \quad (2.67)$$

y cada $\underline{\underline{\tau}}_i$ queda descrito por alguno de los modelos viscoelásticos antes citados. Por ejemplo, el *modelo de Giesekus* de multimodos quedaría expresado de la forma:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\tau}} &= \sum_i \underline{\underline{\tau}}_i \\ \underline{\underline{\tau}}_i + \lambda_i \underline{\underline{\tau}}_{i(1)} - \alpha_i \frac{\lambda_i}{\eta_i} (\underline{\underline{\tau}}_i \cdot \underline{\underline{\tau}}_i) &= -\eta_i \dot{\underline{\underline{\gamma}}} \end{aligned} \quad (2.68)$$

Los espectros de tiempos de relajación y viscosidades $\{\lambda_i, \eta_i\}$ se obtienen por ajuste de las propiedades viscoelásticas lineales a las expresiones de multimodos de la ec. (2.51):

$$\eta'(\omega) = \sum_i \frac{\eta_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad \eta''(\omega) = \sum_i \frac{\eta_i \lambda_i \omega}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (2.69)$$

y los coeficientes específicos de los modelos no-lineales se calculan por ajuste de funciones materiales no-lineales como se explicó en la Sección 2.6. En el caso del *modelo de Giesekus* se tiene un espectro de coeficientes $\{\alpha_i\}$ correspondiente a los distintos modos de relajación, lo que le otorga una mayor flexibilidad de ajuste respecto de los otros modelos aquí analizados. Los modelos de *Phan-Thien y Tanner* y de *Wagner* provenientes de la teoría de redes son modelos de multimodos en su origen ya que durante la derivación se considera una distribución de segmentos de cadenas y cada modo “ i ” identifica a segmentos de moléculas entre entrelazamientos de una dada longitud. Estos modelos tienen un único coeficiente no lineal para todos los modos.

Existen diferentes maneras de obtener el espectro de relajación $\{\lambda_i, \eta_i\}$ a partir de mediciones viscoelásticas lineales. Una de las maneras, cuando los datos experimentales cubren

varias décadas de frecuencias, es fijar los tiempos de relajación como potencias sucesivas de 10, de manera que λ_{\min} y λ_{\max} correspondan a $1/\omega_{\max}$ y $1/\omega_{\min}$ respectivamente. Los η_i se determinan, entonces, por ajuste de las ecs. (2.69) a los datos experimentales por un método de mínimos cuadrados. Este fue el método utilizado por Laun (1978) para determinar el espectro de relajación $\{\lambda_i, \eta_i\}$ del LDPE "Melt 1" (ver Tabla 2.2 y Fig. 2.4). Un método más exacto es el que permite ajustar los valores de los η_i y λ_i simultáneamente (Papanastasiou *et al.*, 1983; Quinzani *et al.*, 1990; Pérez *et al.*, 2002). En este caso, el espectro de relajación se calcula minimizando la suma de un conjunto de funciones de la forma:

$$F_k = [\log G'_k - \log G'(\omega_k)]^2 + [\log G''_k - \log G''(\omega_k)]^2 \quad (2.70)$$

para $k = 1, \dots, N$ donde N es el número de datos experimentales. Cada término de la ec. (2.70) representa la diferencia entre el valor del módulo medido (elástico o viscoso) y el correspondiente valor calculado con la ec. (2.69) a la misma frecuencia. La forma de la ec. (2.70) no es única. Por ejemplo, hay autores que prefieren trabajar con datos de módulo de relajación en lugar de los módulos elástico y viscoso. La minimización se realiza usando un método de regresión no-lineal como el de Levenberg-Marquard (Press *et al.*, 1986). Este método requiere que:

$$\frac{\partial F_k}{\partial \lambda_i} = 0 \quad \frac{\partial F_k}{\partial \eta_i} = 0 \quad (2.71)$$

Las ecs. (2.70) y (2.71) permiten soluciones múltiples. Además, la solución resultante de la rutina de cuadrados mínimos depende del dominio de convergencia en que se hallen los valores iniciales de estimación. De todas maneras, cualquier solución es aceptable si los parámetros hallados son positivos.

Como ilustración de este tema, la Tabla 2.2 lista los valores $\{\lambda_i, \eta_i\}$ obtenidos por Laun (1978) para el LDPE "Melt 1" usando el método de mínimos cuadrados descrito, y la Fig. 2.6 esquematiza la descomposición espectral de los módulos dinámicos. Esta figura muestra claramente la ventaja de usar espectros de tiempos de relajación y viscosidades frente a un único modo de relajación, ya que las pendientes predichas para G' y G'' por cada modo son demasiado abruptas. Esta figura también muestra que el comportamiento a bajas frecuencias está dominado por los tiempos de relajación más grandes, mientras que el comportamiento a altas frecuencias lo es por los tiempos de relajación más pequeños.

Tabla 2.2 - Espectros de tiempos de relajación y viscosidades para el LDPE "Melt I" (Laun, 1978)

λ_i (s)	η_i (Pa .s)
1000	1000
100	18000
10	18900
1	9800
0.1	2670
0.01	586
0.001	94.8
0.0001	12.9

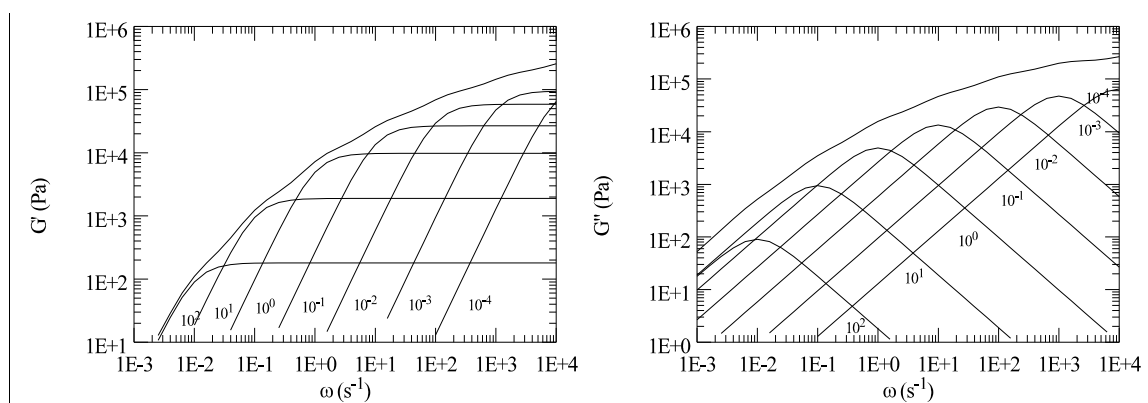


Figura 2.6 - Descomposición espectral de los módulos dinámicos del LDPE "Melt 1" según los coeficientes listados en la Tabla 2.2 (Laun, 1978).

2.7 Referencias

- Baaijens, F.; Baaijens, J.; Peters, G.; Meijer, H. *J. Rheol.*, **38**, 351 (1994).
- Bersted, B.H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3751 (1985).
- Bhat, P.P.; Basaran, O.A.; Pasquali, M. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 150, 211 (2008)
- Bhat, P.P.; Pasquali, M.; Basaran, O.A. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 159, 64 (2009)
- Bird, R.B. *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 175 (1982).
- Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids*, vol. 1: *Fluid Mechanics*, 2da. ed. (Wiley-Interscience, N.Y., 1987).
- Bird, R.B.; Curtiss, C.F.; Armstrong, R.C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids*, vol. 2: *Kinetic Theory*, 2da. ed. (Wiley-Interscience, N.Y., 1987-b).
- Boger, D.V.; Walters, K. *Rheological Phenomena in Focus* (Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1993).
- Burdette, S.R. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **32**, 269 (1989).
- Carella, J.M. *Rheological Properties of Linear and Star-branched Model Polymers. Polybutadienes*

- and Hydrogenated Polybutadienes, Ph.D. Thesis in Chemical Eng. (Northwestern Univ., EEUU, 1982).
- Carella, J.M.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **17**, 2775 (1984).
- Carella, J.M.; Gotro, J.T., Graessley, W.W. *Macromolecules*, **19**, 659 (1986).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987).
- De Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell Univ. Press, Londres, 1979).
- des Cloizeaux, J. *Macromolecules*, **29**, 3992 (1990).
- Doi, M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 667 (1983).
- Doi, M.; Edwards, S.F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **75**, 38 (1979).
- Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3ra. ed. (John Wiley & Sons, N.Y., 1980).
- Fetters, L.J.; Kiss, A.D.; Peareon, J.D.S.; Quack, G.F.; Vitus, F.J. *Macromolecules*, **26**, 647 (1993).
- Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Richter, D.; Witten, T.A.; Zirkel, A. *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).
- Gahleitner, M. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 895 (2001).
- Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 27 (1980).
- Graessley, W.W. *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 68 (1982).
- Graessley, W.W. En: *Physical Properties of Polymers*, edit. por Mark, J.E.; Eisenberg, A.; Graessley, W.W.; Mandelkern, L.; Koenig, J.L. (ACS, Washington, Cap. 3, 1984).
- Graessley, W. W.; Edwards, S. F. , *Polymer*, **22**, 1329 (1981).
- Hadjichristidis, N.; Roovers, J. *Polymer*, **26**, 1087 (1985).
- Heuzey, M.C.; Wood-Adams, P.; Sakki, D. *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 569 (2004).
- Huilgol, R.R.; Phan-Thien, N. *Fluid Mechanics of Viscoelasticity* (Elsevier, Amsterdam, 1997).
- Kajiwarara T.; Nonomiya, S.; Kuwano, Y.; Funatsu, K. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **34**, 362 (1991).
- Kapnistos, M.; Kirkwood, K.M.; Ramirez, J.; Vlassopoulos, D.; Leal, L.G. *J. Rheol.*, **53**, 1133 (2009).
- Klein, J. *Macromolecules*, **19**, 105 (1986).
- Larson, R.G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford Univ. Press, N.Y., 1999).
- Laun, H.M. *Rheol. Acta*, **17**, 1 (1978).
- Laun, H.M. *J. Rheol.*, **30**, 457 (1986).
- Levine, A.J.; Milner, S.T. *Macromolecules*, **31**, 8623 (1998).
- Likhtman, A.E. *Macromolecules*, **38**, 6128 (2005).
- Likhtman, A.E, McLeish, T.C.B. *Macromolecules*, **36**, 6332 (2002).
- Lodge, A.S.; Meissner, J. *Rheol. Acta*, **11**, 351 (1972).
- Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Fetters, L.J; Xenidou, M; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Lyon, M.K.; *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002).
- Magda, J.J.; Larson, R.G. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **30**, 1 (1988).
- McKinley, G.H.; Raiford, W.P.; Brown, R.A.; Armstrong, R.C. *J. Fluid Mech.*, **223**, 411 (1991).
- McKinley, G.H.; Byars, J.A.; Brown, R.A.; Armstrong, R.C. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **40**, 201 (1991-b).
- McLeish, T.C.B.; Larson, R.G. *J. Rheol.*, **42**, 81 (1998).
- Milner, S.T.; McLeish, T.C.B. *Macromolecules*, **31**, 7479 (1998a).
- Milner, S.T.; McLeish, T.C.B. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 725 (1998b).
- Mitsoulis, E.; Hatzikiriakos, S.G.; Christodoulou, K.; Vlassopoulos D. *Rheol. Acta*, **37**, 438 (1998).
- Morrison, F.A. *Understanding Rheology* (Oxford Univ. Press, N.Y., 2001).
- Papanastasiou, A.C.; Scriven, L.E.; Macosko, C.W. *J. Rheol.*, **72**, 387 (1983).
- Park, S.J.; Larson, R.G. *J. Rheol.*, **47**, 199 (2003)

- Park, S.J.; Larson, R.G. *J. Rheol.*, **50**, 21 (2006).
- Pearson, D.S.; Helfand, E. *Macromolecules*, **17**, 888 (1984).
- Pérez, C.J.; Cassano, G.A.; Vallés, E.M.; Failla, M.D.; Quinzani, L.M. *Polymer*, **43**, 2711 (2002).
- Petrie, C.J.S. *Elongational Flows* (Pitman Publ. Lim., Londres, 1990).
- Piau, J.-M.; Agassant, J.-F. *Rheology for Polymer Melt Processing* (Elsevier, Amsterdam, 1996).
- Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T. *Numerical Recipes* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, EEUU, 1986).
- Pryke, A.; Blackwell, R.J.; McLeish, T.C.B.; Young, R.N. *Macromolecules*, **35**, 467 (2002).
- Puangkird, B.; Belblidia, F.; Webster, M.F. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **162**, 1 (2009).
- Quack, G.; Fetters, L.J. *Polym. Prepr.*, **18**, 558 (1977).
- Quinzani, L.M.; Vallés, E.M. *J. Rheol.*, **29**, 725 (1985).
- Quinzani, L.M.; McKinley, G.H.; Brown, R.A.; Armstrong, R.C. *J. Rheol.*, **34**, 705 (1990).
- Quinzani, L.M.; Armstrong R.C.; Brown, R.A. *J. Rheol.*, **39**, 1201 (1995).
- Raju, V.R.; Menezes, E.V.; Marin, G.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **14**, 1668 (1981).
- Rohn, C.L. *Analytical Polymer Rheology. Structure, Processing, Property Relationships* (Carl Hanser Verlag, Munich, 1995).
- Roovers, J. *Polymer*, **26**, 1091 (1985).
- Roovers, J. *Polymer J.*, **18**, 153 (1986).
- Schlatter, G.; Fleury, G.; Muller, R. *Macromolecules*, **38**, 6492 (2005).
- Tanner, R.I. *Engineering Rheology* (Clarendon Press, Oxford, 1985).
- Tezel, A.K.; Leal, L.G. *Macromolecules*, **39**, 4605 (2006).
- Tripathi, A.; Whittingstall, P.; McKinley, G.H. *Rheol. Acta*, **39**, 321 (2000).
- Verbeeten, W.M.H. *Computational polymer Melt Rheology*, PhD Thesis (Technische Universiteit Eindhoven, Paises Bajos, 2001).
- Villar, M.A.; Failla, M.D.; Quijada, R.; Santos Mauler, R.; Vallés, E.M.; Galland, G.B.; Quinzani, L.M. *Polymer*, **42**, 9269 (2001).
- Wang, S.; von Meerwall, E.D.; Wang, S.-Q.; Halasa, A.; Hsu, W.-L.; Zhou, J.P.; Quirk, R.P. *Macromolecules*, **37**, 1641 (2004).

Capítulo III

Síntesis y Caracterización Molecular

La polimerización aniónica es un método de síntesis de polímeros que resulta muy útil para obtener materiales a ser utilizados en el estudio de la relación entre estructura y propiedades de sistemas macromoleculares. Esto se debe a que los polímeros así obtenidos poseen estructura molecular controlada, gran pureza, y distribución de pesos moleculares muy angosta. Una vez sintetizados los materiales se debe realizar una caracterización rigurosa de los mismos, tanto con el objeto de descartar cualquier desperfecto en el sistema de reacción como para poder contar con los parámetros moleculares que servirán más tarde para el modelado de los polímeros.

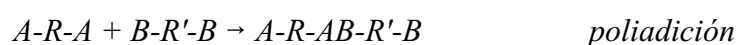
En este Capítulo se describen los equipos diseñados y los mecanismos de síntesis utilizados en este estudio para la obtención de los polímeros lineales y en estrellas de tres ramas. Dicha descripción está precedida de una Sección en la que se presenta una revisión de los mecanismos de reacción utilizados para la síntesis de polímeros y una breve historia del desarrollo de la síntesis aniónica de PBs. En la última Sección se presenta un resumen de las técnicas de espectroscopia de infrarrojo, cromatografía por permeación de geles, dispersión de luz de bajo ángulo, y viscosidad intrínseca, que se utilizaron en este trabajo para la caracterización de los materiales sintetizados, junto con una descripción de las propiedades fisicoquímicas determinadas a partir de las mismas.

3.1 Síntesis de Polímeros

Existen dos tipos principales de mecanismos de polimerización, el de *polimerización en cadena o por adición* y el de *polimerización por etapas o pasos*. El tipo de polímero que se genera con este último mecanismo depende de la funcionalidad promedio de los reactantes involucrados. Una funcionalidad de 2 genera polímeros lineales mientras que una funcionalidad mayor que 2 produce polímeros ramificados o entrecruzados. Las reacciones típicas de la polimerización por pasos son del tipo:



o



donde *A* y *B* son los grupos funcionales que reaccionan entre sí. En el primer caso se produce la condensación del producto *AB*. Los poliésteres y poliamidas son ejemplos de polímeros que se producen por policondensación. En este caso los grupos *A* y *B* son hidroxilos e hidrógenos que se combinan para dar agua. Un ejemplo de materiales que se producen por poliadición son los poliuretanos que involucran la reacción de un diisocianato con poliglicoles o con poliésteres terminados con hidroxilos. La polimerización por pasos comienza produciendo principalmente productos bi-moleculares que, a medida que aumentan en concentración, participan en reacciones formando productos tri- y tetra-moleculares. Por este motivo, el monómero se agota fácilmente mientras que las moléculas de alto peso molecular tardan en formarse. Este proceso es completamente al azar ya que todas las moléculas tienen la misma probabilidad de reaccionar, y la distribución de pesos moleculares resultante corresponde a la *distribución más probable* o distribución binomial (Flory, 1953). Para obtener pesos moleculares altos a partir de reacciones de polimerización por pasos se necesitan, en general, tiempos grandes de reacción.

Por otro lado, en la polimerización en cadena, los monómeros se van adicionando en etapas sucesivas a cadenas poliméricas crecientes. Los monómeros insaturados son los materiales que más frecuentemente participan en polimerizaciones en cadena. Dependiendo de si la especie reactiva involucrada en el proceso de adición del monómero es un radical, un electrófilo o un nucleófilo, las reacciones se clasifican en *polimerizaciones por radicales*, *polimerizaciones catiónicas* y *polimerizaciones aniónicas*, respectivamente. Todos estos mecanismos involucran etapas de iniciación, propagación y terminación, y el peso molecular del material resultante no necesariamente se relaciona con la conversión del monómero. Las reacciones por radicales

libres y catiónicas suelen ser muy rápidas, en contraposición con algunos sistemas aniónicos donde el tiempo necesario para que una cadena alcance un peso molecular grande puede llegar a ser del orden de las horas o los días.

La polimerización por radicales libres comienza cuando un iniciador se descompone o sufre algún cambio generando un radical libre. Este radical libre se adiciona a un monómero generando un nuevo radical que comienza la reacción en cadena adicionando, en pasos sucesivos, nuevos monómeros a la cadena. El proceso puede terminar por combinación o por desproporción. En el primer caso, dos cadenas radicalarias reaccionan entre si generando una molécula con dos unidades de iniciador, una en cada extremo, mientras que en el segundo caso la mitad de las moléculas son olefinas terminales.

Las polimerizaciones iónicas no están tan completamente entendidas como las polimerizaciones por radical libre debido, muchas veces, a la participación de catalizadores inorgánicos y de co-catalizadores. Los monómeros con grupos donantes de electrones polimerizan mejor en presencia de catalizadores catiónicos, mientras que, a la inversa, monómeros con grupos que extraen fácilmente electrones de otras especies forman aniones estables y requieren catalizadores aniónicos. Algunos monómeros, como el estireno, pueden reaccionar por ambos mecanismos. La iniciación de polimerizaciones iónicas usualmente involucra la transferencia de un ión o un electrón desde o hacia un monómero mediante la formación de un par iónico. En este par, el contraión permanece todo el tiempo cerca de la cadena polimérica creciente. El proceso termina generalmente por neutralización de cargas o por formación de una especie iónica demasiado estable para seguir reaccionando.

3.1.1 *Síntesis Aniónica*

Las primeras polimerizaciones aniónicas fueron realizadas por Matthews y Strange en Inglaterra en 1910 y por Harries en Alemania en 1911 buscando obtener gomas sintéticas a partir de isopreno usando sodio y potasio como iniciador (Morton, 1983). Unos años más tarde, durante la década de 1920, la polimerización aniónica de butadieno con sodio metálico como iniciador se convirtió en el método principal de obtención de gomas sintéticas tanto en Alemania como en la URSS debido al peso molecular relativamente alto alcanzable por este método. El sodio inicia un mecanismo de polimerización aniónica que no da lugar a prácticamente ninguna reacción de terminación de cadenas ni reacciones secundarias de transferencia. De allí que este mecanismo permite alcanzar pesos moleculares relativamente altos, que no son fáciles de lograr

mediante polimerizaciones por radicales libres y catiónicas en las que reacciones no deseadas como las recién nombradas son mucho más frecuentes. La polimerización aniónica inducida por metales alcalinos fue reportada recién en 1934 por Ziegler y colaboradores. Estos autores presentaron una serie de publicaciones en las que describieron las polimerizaciones de butadieno, isopreno, 2,3-dimetil butadieno y piperileno utilizando sodio, litio o especies de alquil-litio como iniciadores. En 1936 este mismo autor propuso el mecanismo que actualmente se acepta como válido para las polimerizaciones de butadieno y estireno con iniciadores de organo-litio (Morton, 1983). El proceso se inicia mediante la reacción entre una molécula de iniciador y una de monómero formando una molécula aniónica con un centro activo en un extremo que conforma un par iónico con el contraión metálico. La reacción continúa mediante la subsecuente adición de otras unidades monoméricas a la cadena. No existen reacciones de terminación fortuitas mientras se mantenga al medio libre de impurezas.

El interés en la polimerización aniónica aumentó años después debido a dos descubrimientos casi simultáneos. En primer lugar se determinó que el litio y sus compuestos orgánicos podían iniciar la polimerización de isopreno conduciendo a polímeros de alto contenido de isómero 1,4-cis, reproduciendo prácticamente la estructura molecular del caucho natural (Morton, 1983). Por otra parte, se encontró que la adición de monómero a una cadena sin reacciones de terminación no estaba restringida sólo a sistemas especiales, tales como el del óxido de etileno, originalmente descrito por Flory. Además, en 1956, Szwarc y colaboradores demostraron que la polimerización homogénea del estireno iniciada con sodio-naftaleno producía un *polímero viviente*, es decir, cadenas capaces de crecer sin reacciones de terminación, mientras hubiera monómero disponible. Esta fue la primera vez que se usó el término *polímero viviente* que luego fue adoptado popularmente (Morton, 1983).

Flory (1940) demostró que si se considera que todas las cadenas tienen la misma probabilidad de crecer, ya que la etapa de iniciación es más rápida que la de propagación, y no existen reacciones de terminación, se obtiene una distribución de pesos moleculares con la forma de una distribución de Poisson. Esto significa que las macromoléculas de los polímeros obtenidos tienen todas longitudes muy similares y que la distribución de pesos moleculares es muy angosta. Son materiales prácticamente ‘monodispersos’ (ver pág. 34).

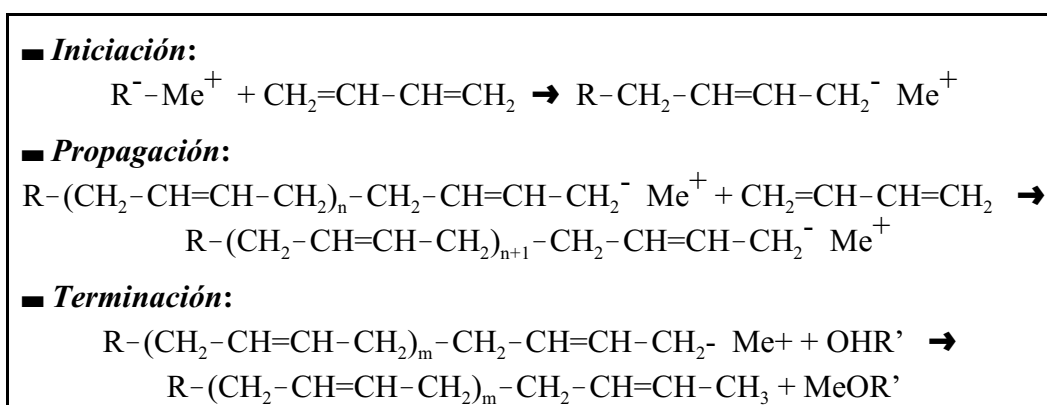
La polimerización aniónica, en ausencia de reacciones de terminación, es una herramienta poderosa para la síntesis de polímeros (Morton, 1983; Hadjichristidis *et al.*, 2005). Con ella es posible obtener:

- polímeros con pesos moleculares determinados por simples consideraciones estequiométricas;
- polímeros con distribuciones muy angostas de pesos moleculares, a través del ajuste adecuado de las velocidades de iniciación y propagación;
- copolímeros en bloque a través de la adición secuencial de diferentes monómeros a la cadena en crecimiento;
- polímeros con ciertos grupos funcionales en los extremos que se incorporan mediante la terminación selectiva con reactivos apropiados. Estos polímeros se pueden usar en reacciones posteriores para formar polímeros con distintas arquitecturas, como dibloques o estrellas (usando entrecruzantes).

El desarrollo de esta técnica de polimerización dio lugar a un avance importante en la síntesis de homopolímeros y copolímeros *modelo*, es decir, polímeros con una distribución de pesos moleculares mucho más angosta que la alcanzada por fraccionamiento de polímeros comerciales. El término *polímeros modelo* se ha adoptado, entonces, para denominar materiales con distribución de pesos moleculares muy angosta (polidispersión < 1.1).

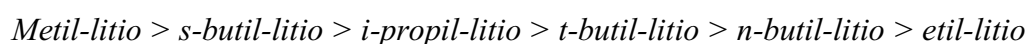
3.1.2 Síntesis Aniónica de Polibutadieno

La síntesis aniónica de PB se realiza siguiendo etapas de iniciación, propagación y terminación. En el siguiente cuadro se esquematizan estas etapas donde, para el ejemplo, se ha considerado un iniciador organometálico (que es el más frecuentemente utilizado) y sólo insaturaciones en posición *cis* y *trans*. Esto es:

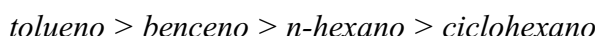


El proceso de síntesis se puede comenzar usando distintos tipos de iniciadores. Los más versátiles han resultado ser los compuestos organo-litios ya que son solubles tanto en medios polares como no-polares y porque se pueden usar en condiciones que permiten evitar reacciones secundarias de terminación. El metal, que es muy electropositivo con relación al átomo de carbono del extremo de la cadena en crecimiento, existe como catión en estado libre o acoplado con el carbanión. La velocidad de iniciación de la polimerización de dienos depende no sólo del iniciador utilizado sino también del medio de reacción seleccionado. La polimerización del PB ha sido muy estudiada y se pueden definir “órdenes de reactividad” con distintos iniciadores y solventes (Morton, 1983). En orden decreciente de reactividad resulta:

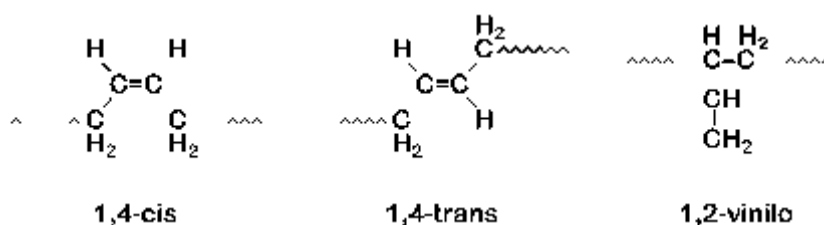
- según el iniciador:



- según el solvente:



Una vez que la polimerización se inicia, la adición de un monómero a la cadena de polímero viviente se puede realizar de tres formas isoméricas distintas, es decir, con la doble ligadura en posición 1,4-cis, 1,4-trans o 1,2-vinilo. Esquemáticamente es:



La cantidad relativa de estas configuraciones que puede existir en las moléculas de PB sintetizado aniónicamente depende casi exclusivamente de la naturaleza del solvente utilizado. La concentración y la temperatura de reacción tienen un efecto muy leve, mientras que la concentración del monómero, la conversión de la reacción y la estructura del iniciador no tienen ningún efecto sobre la estructura isomérica con que se adicionan los monómeros durante la reacción (Hsieh, 1965; Morton, 1983). Los solventes polares como el THF dan origen a polímeros con mayor contenido de grupos vinilo que los solventes no-polares como el benceno y el ciclohexano. El uso de iniciadores basados en metales menos electropositivos que el Li también produce un incremento en la concentración de unidades 1,2-vinilo en la cadena de

polímero.

La terminación de la reacción se realiza mediante el agregado de un agente terminante que sede un protón u otro catión al carbanión. Esta etapa se ve afectada por el tipo de contraión del final de cadena y de la polaridad del solvente. En solventes polares se puede producir la disociación del final de cadena en forma iónica. Esta ionización depende de la constante dieléctrica del solvente y de la habilidad del solvente para solvatar el catión.

La polimerización aniónica permite la síntesis tanto de polímeros con moléculas lineales como no-lineales. Se pueden obtener, por ejemplo, macromoléculas en forma de estrella formadas por varias ramas unidas en un centro. Esto se logra haciendo que, en la etapa de terminación, el polímero viviente reaccione con un agente acoplante multifuncional. Los agentes más populares, por su eficiencia y su relativamente fácil manipulación, son los cloro-silanos. De esta manera se han sintetizado polímeros en estrella que poseen desde 3 hasta 18 ramas, mientras que usando divinil-bencenos se han llegado a preparar estrellas de más de 20 ramas (Bauer *et al.*, 1989; Roovers y Toporowski, 1989; Fetters *et al.*, 1993; Fleischer *et al.*, 2000; Hwang *et al.*, 2004).

La técnica de polimerización aniónica ha sido muy utilizada en las últimas décadas para la síntesis de polímeros modelo, con una estructura molecular perfectamente conocida, y el estudio de la relación entre estas estructuras y las propiedades reológicas de los materiales. Entre los primeros trabajos destacados en este área se encuentran los de Roovers y Bywaters (1972), Vinogradov *et al.* (1972), Rochefort *et al.* (1979), Raju *et al.* (1981) y Carella *et al.* (1984), que luego fueron seguidos por muchos otros. La mayoría de estos trabajos se han basado en PBs sintetizados aniónicamente y PBs hidrogenados, aunque varios de ellos también han utilizado PSs y PIs.

Para el presente estudio se han sintetizado, por polimerización aniónica, una serie de polibutadienos lineales (PBL) y en estrella (PBE). En las siguientes Secciones se detallan las técnicas utilizadas junto con los equipos de vidrio diseñados y usados en las polimerizaciones.

3.2 Metodología de Síntesis

Todos los materiales utilizados en esta tesis fueron sintetizados por polimerización aniónica por el método de reacción en vacío propuesto por Morton y Fetters (1975). La síntesis se lleva a cabo en reactores de vidrio (*Duran, Schott*) especialmente construidos para cada reacción, que van soldados a un "rack" de vacío. El rack consta de diferentes ramas formadas

por tubos de vidrio separados por robinetes de teflón (*Rotaflo*, England), unidas a un tubo que en un extremo está conectado a una bomba de vacío mecánica. Esta bomba permite alcanzar una presión de trabajo de aproximadamente 10^{-3} mmHg. La Fig. 3.1 muestra un esquema del equipo utilizado.

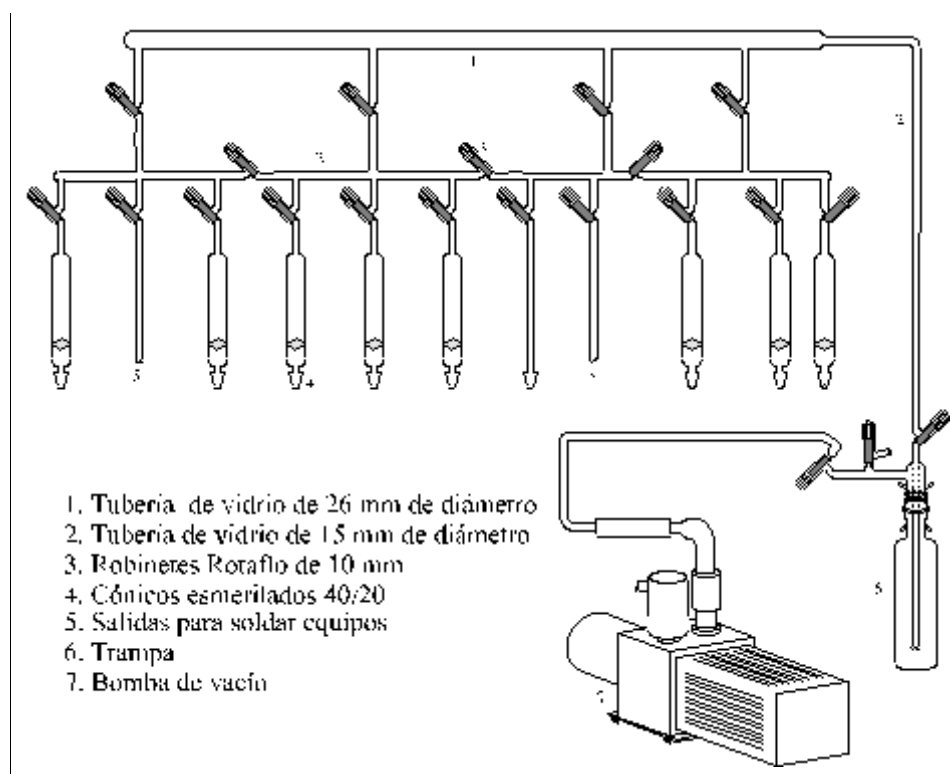


Figura 3.1 - Esquema del rack utilizado en la síntesis de PB.

Los polímeros sintetizados, siete PBLs y cuatro PBEs de tres ramas, se prepararon usando *t*-butil litio como iniciador y ciclohexano como solvente. Como agente de terminación se utilizó alcohol isopropílico para el caso de los polímeros lineales y metil-tricloro-silano para los polímeros ramificados. Debido a la alta reactividad de las cadenas vivientes es necesario mantener al medio de reacción libre de impurezas para obtener un polímero de buena calidad. Para ello es necesario realizar una cuidadosa purificación de los solventes y reactivos. A continuación se da una descripción detallada de la purificación, fraccionamiento y manejo de cada uno de ellos.

3.3 Purificación y Manejo de Reactivos

3.3.1 Solventes

Todas las polimerizaciones se realizaron utilizando ciclohexano como solvente. Previo

a su uso, el ciclohexano es sometido a una rutina intensiva de purificación. Para ello se lo almacena durante al menos una semana sobre ácido sulfúrico (con el que resulta inmisible) bajo agitación magnética. Esto se realiza con el objeto de degradar impurezas que pudieran estar presentes. Luego se lo separa del ácido y se lo pone en contacto durante otra semana con granallas de hidróxido de sodio para eliminar trazas de ácido que pudieran haber quedado disueltas. Pasado ese período se destila el solvente a presión atmosférica en una columna de vidrio rellena, asegurando que la temperatura del líquido condensado se encuentre en el rango de la temperatura de ebullición del solvente. Terminado este proceso, y para eliminar la humedad y evitar la oxidación, el ciclohexano es envasado en botellas color caramelo y almacenado en la oscuridad con dispersión de sodio.

En los días previos a la polimerización, el ciclohexano es nuevamente destilado en vacío, sobre espejos de sodio. De esta manera se pretende eliminar totalmente la humedad y otras impurezas que pudieran permanecer en el solvente (tales como alcoholes) y que pudieran atacar al alquil-litio (Morton y Fetters, 1975). Una vez que se lo pasa por sucesivos espejos de sodio y no se observa su degradación, se lo deja en vacío hasta su ulterior destilación al reactor de polimerización.

El n-hexano que se utiliza en la preparación de las soluciones de iniciador fue purificado siguiendo los mismos pasos antes descritos para el ciclohexano.

3.3.2 *Monómero*

El butadieno (*Matheson*, Instrument Purity) a ser usado en las polimerizaciones es condensado a -78°C en una botella de vidrio graduada en un baño de alcohol isopropílico y dióxido de carbono sólido, donde se lo degasifica repetidas veces. Posteriormente, el monómero es destilado en vacío sobre sucesivos espejos de sodio (degasificando cada vez) hasta asegurar su deshidratación total, es decir, hasta que el espejo de sodio permanece inalterado. Finalmente se lo destila al reactor que ya contiene el ciclohexano.

3.3.3 *Iniciador*

El *t*-butil litio (*Alfa Products*) se utiliza en las polimerizaciones en soluciones de 0.5 mol/l en hexano. Este iniciador se comercializa en solución de pentano al 17% (w/v), y como es un compuesto que reacciona con el aire, su manejo se debe realizar en atmósfera inerte. La

Fig. 3.2 muestra el equipo que fue utilizado para diluir y fraccionar el *t*-butil litio.

El equipo cuenta con un balón (1) con dos tubos para conexiones: uno sellado para su eventual uso posterior, y el otro más fino, abierto, al que se le adosa un septum. El proceso se inicia uniendo el equipo al rack de vacío, soldándolo a través del tubo "3" y controlando las posibles pérdidas con una bobina "Tesla". Una vez que la presión del sistema ha bajado lo suficiente, y en ausencia de pérdidas, el equipo se presuriza con un flujo continuo de N₂ seco (grado cromatográfico) que previamente se hace pasar por tamices moleculares, retirando el septum. Se purga una jeringa especial para gases que posee aguja hipodérmica y un émbolo de teflón (*Tuberculin Syringe*) y se la introduce a través de un septum en la botella que contiene el iniciador concentrado, inyectándole N₂ de manera de aumentar la presión, y poder así extraer la solución. La solución concentrada extraída se inyecta en el balón "1", vertiéndola sobre un tubo de vidrio adicional que se coloca por dentro del que está soldado al balón. Esto se hace para evitar que el iniciador ensucie las paredes del tubo fijo, lo que provocaría dificultades al momento de su cierre con llama. Se retira el tubo de vidrio adicional, se coloca nuevamente el septum y se evacua el sistema mientras se congela la solución con aire líquido. Una vez congelado este balón, se cierra el conector abierto con soplete y posteriormente se destila el hexano previamente purificado en vacío (ver Sección 3.3.1) en la cantidad necesaria para obtener la concentración deseada. Se retira el equipo de la línea de vacío "3" y se fracciona el iniciador trasvasando la solución a las ampollas calibradas "2", que luego se usarán en las polimerizaciones. Finalmente, las ampollas con iniciador son congeladas y separadas del equipo de vidrio mediante llama.

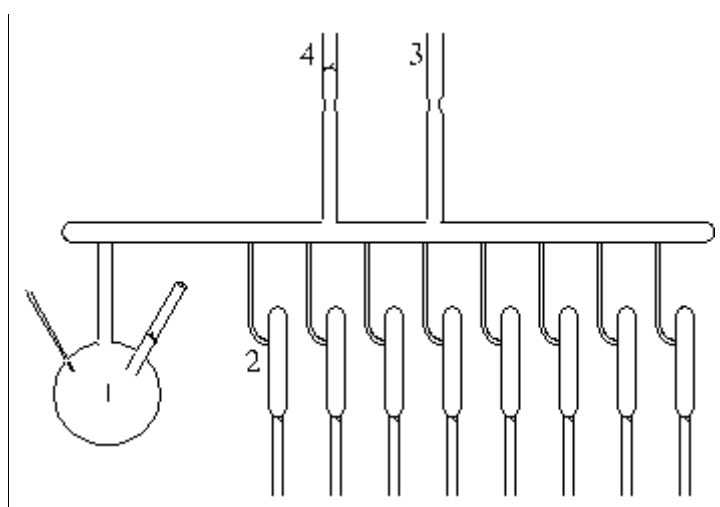


Figura 3.2 - Equipo utilizado para fraccionar el iniciador.
1: balón de preparación; 2: ampollas; 3: línea de vacío;
4: sello.

3.3.4 Terminadores

El alcohol isopropílico que se usa en la reacción de terminación de los PBLs se destila en vacío desde un balón ubicado en el rack hasta el balón de un equipo similar al de la Fig. 3.2. Como en el caso del iniciador, el equipo es previamente sometido a evacuación durante varias horas y controlado por posibles pérdidas. Una vez que el alcohol es congelado, se lo degasifica durante aproximadamente media hora, y todo el equipo es retirado de la línea de vacío para fraccionar su contenido en ampollas. Estas ampollas contienen, por lo general, un exceso de reactivo, de manera que al usarlas aseguren la terminación total de los polímeros vivientes. Una vez congeladas, las ampollas son retiradas del equipo mediante llama. El procedimiento de la solidificación del alcohol isopropílico es crítico por cuanto genera una expansión volumétrica, pudiendo producir roturas en las ampollas. Por esto no es aconsejable sumergirlas directamente en aire líquido, sino congelarlas lentamente con sus vapores.

Los polímeros en forma de estrella se obtienen por la reacción de los aniones terminales de polímeros vivientes lineales con un agente entrecruzante. Para la síntesis de PBEs de tres ramas se usó como agente entrecruzante el metil-tricloro-silano. Este material se comercializa con un alto grado de pureza (*Petrarch*), por lo que se lo inyecta directamente en un balón de un equipo semejante al de la Fig. 3.2, siguiendo un procedimiento equivalente al que se sigue para preparar las ampollas de iniciador, y se preparan soluciones de 0.05 mol/l en hexano. Debido a que la cantidad de reactivo puro que se utiliza en cada polimerización es muy escasa, se prepara una cantidad bastante grande de solución de terminador, que se guarda en el balón del equipo para su posterior utilización. Para ello el balón cuenta con un sello adicional para su uso posterior.

3.3.5 Balones de Purga

En la mayoría de las polimerizaciones, antes de colocar el monómero y el solvente en el reactor, se realiza un lavado del mismo con una solución de *n*-butil litio para que éste reaccione con las impurezas que pudieran haber quedado adsorbidas en las paredes del equipo. Las trazas de este material que pudieran quedar en el medio de reacción no interfieren con la polimerización dado que tiene una reactividad muy inferior a la del *t*-butil litio que se utiliza como iniciador de la reacción. No en todas las polimerizaciones se utilizaron balones de purga ya que en los casos en que se sintetizaron polímeros lineales y en estrella en un mismo equipo (como se verá

más adelante) la manipulación del equipo más complejo se hacía muy dificultosa. Para minimizar el impacto potencial de la falta de purga, las reacciones que se realizaron sin ella son las de síntesis de PBs de menor peso molecular, en las que la concentración de iniciador es mayor para obtener grados de polimerización bajos. En las reacciones de alto peso molecular sí se utilizaron balones de purga.

La solución de purga se preparó con el mismo procedimiento que se utilizó para fraccionar el iniciador, sólo que se utilizaron balones de 100 ml para guardar las soluciones, que se prepararon al 0.3 mol/l, en lugar de las pequeñas ampollas utilizadas para fraccionar el iniciador. Un esquema de este equipo se muestra en la Fig. 3.3.

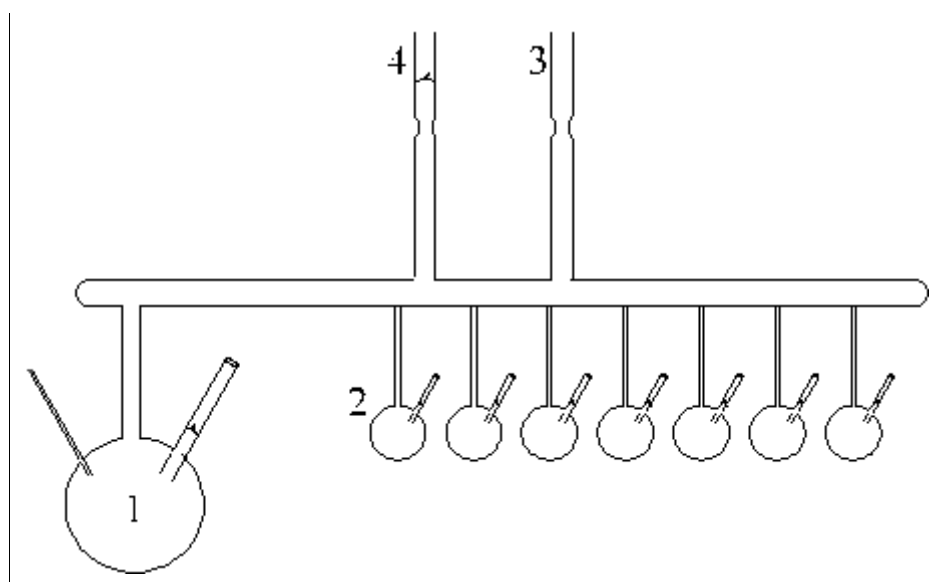


Figura 3.3 - Equipo para el fraccionamiento de *n*-butil-litio. 1: balón de preparación; 2: balones de purga; 3: línea de vacío; 4: sello.

3.4 Procedimiento de Polimerización

En la Fig. 3.4 se esquematiza un equipo completo de polimerización como el utilizado para una polimerización conjunta de polímeros lineales y en forma de estrella. Una vez soldadas al equipo las ampollas de iniciador (2), terminador de moléculas lineales (7) y en forma de estrellas (8) y el balón de purga (3), el reactor se conecta al rack a través de la conexión (4). Para su evacuación, el equipo se mantiene conectado a la línea de vacío por lo menos durante un día, calentando alternadamente las superficies de vidrio con un mechero y con cintas calefactoras para mejorar la desorción de las impurezas que puedan estar adheridas a las paredes del reactor. Se verifica la ausencia de pérdidas con una bobina Tesla.

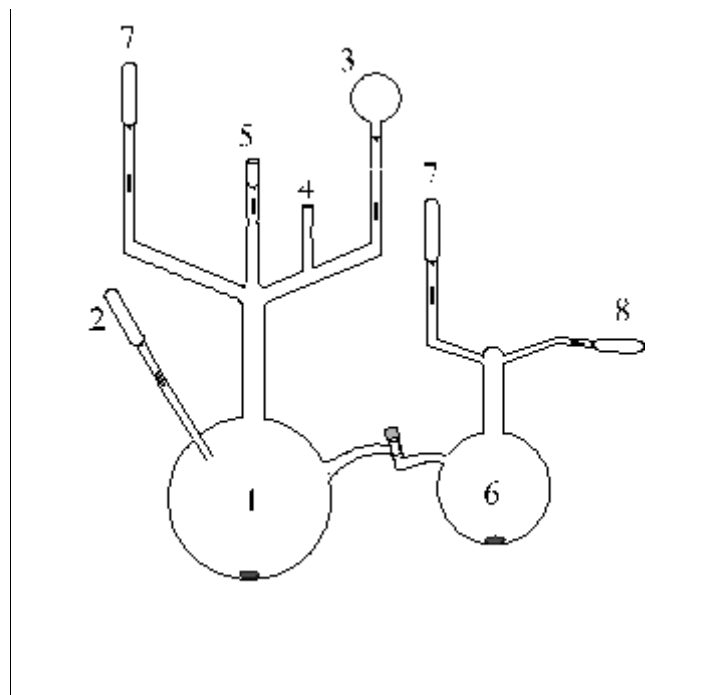


Figura 3.4 - Reactor de polimerización. 1 y 6: balones para la reacción; 2: iniciador; 3: purga; 4 y 5: líneas de vacío; 7: terminador lineal; 8: terminador de estrellas.

El equipo así tratado es retirado del rack para proceder al lavado con la purga (este paso no se realizó en todas las polimerizaciones). Para ello se rompe el sello del balón de purga (3) con un martillo de acero recubierto de vidrio que es accionado desde el exterior mediante un imán. Se mojan las paredes de los balones de reacción, se recoge la purga en el mismo balón en el que se encontraba al inicio y se enjuaga las paredes del equipo por la destilación del solvente de la purga enfriando desde el exterior con alcohol isopropílico sólido.

Se retira el balón de purga y se vuelve a colocar el equipo en la línea de vacío (5), se lo evacua durante algunas horas y luego se lo comienza a llenar por destilación, primero con el solvente y posteriormente con el monómero. Para obtener aproximadamente 150 g de PBL se utilizan balones de tres litros, mientras que para obtener esa cantidad de PBE se usan balones de dos litros. En el caso de los polímeros de bajo peso molecular, se utilizan aproximadamente 1.5 litros de solvente, mientras que para sintetizar los de alto peso molecular es necesario utilizar mayor cantidad debido al aumento de la viscosidad del medio que dificulta la correcta agitación de la mezcla reactiva.

Una vez lleno con el solvente y el monómero necesarios para la reacción, el equipo es retirado nuevamente de la línea y, transcurrido el tiempo necesario para la homogeneización de

la solución y para que ésta llegue a temperatura ambiente, se da comienzo a la reacción rompiendo el sello de la ampolla de iniciador (2). La reacción de adición de los monómeros a las cadenas vivientes, o etapa de propagación, se lleva a cabo a temperatura ambiente durante aproximadamente tres días. Como la reacción es levemente exotérmica, el balón debe sumergirse en un baño de agua, especialmente en el primer día de reacción, cuando la reacción es relativamente más rápida. Una vez que se alcanza la conversión total del monómero (después de tres a cuatro días), se procede a la terminación del polímero. La mitad de la mezcla reactiva se transvasa al balón (6) a través del robinete de teflón que separa los balones (1) y (6), en los que se prepara PBL y PBE respectivamente, se cierra el paso, y se procede con la etapa de terminación de cada una de las reacciones. En el caso del polímero lineal, la terminación se realiza vertiendo el contenido de la ampolla de alcohol isopropílico (7) en el balón (1), mientras que para los PBEs se rompe el sello de la ampolla de la solución de metil-tricloro-silano (8) para que éste ingrese en el balón (6). Esta ampolla se encuentra en posición inclinada, no vertical, de manera de que la terminación no se realice en forma súbita sino gradual, ya que el líquido no cae por gravedad sino que la solución destila lentamente desde la ampolla a la mezcla reactiva. Finalmente, al balón (6) se agrega un exceso de iso-propanol (7) para asegurar la terminación de los polímeros lineales que pudieran estar presentes por defecto del terminador de estrellas. Esto puede suceder por defecto de la cantidad de terminador trifuncional como por impedimento estérico de las reacciones de terminación.

3.5 Caracterización Molecular

3.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es tal vez el método más extensamente utilizado para investigar la estructura molecular de los polímeros y analizar los grupos funcionales presentes. Este método se basa en la interacción de la radiación electromagnética de infrarrojo con la materia. Esta interacción resulta en la absorción de radiación de ciertas longitudes de onda, cuya energía corresponde a la energía asociada a transiciones entre ciertos estados vibracionales y/o rotacionales de las moléculas o grupos de átomos en las moléculas. Los espectros que se generan son espectros de intensidades de radiación absorbida en función de la longitud de onda de la radiación. De esta manera, grupos específicos de átomos en una molécula dan lugar a ciertas bandas de absorción características cuyas longitudes de onda se ubican siempre en el

mismo rango, independientemente de la composición del resto de la molécula. Es precisamente esa constancia en la longitudes de onda de las radiaciones absorbidas que hace posible la determinación de grupos funcionales presentes en las sustancias analizadas. Por otra parte, a partir del valor exacto de la longitud de onda de los picos de absorción, y su corrimiento respecto del valor esperado, se puede deducir la influencia que los grupos vecinos en la molécula están teniendo sobre los grupos en cuestión.

El análisis cuantitativo de un espectro de infrarrojo se basa en la ley de Lambert-Beer. Esta ley relaciona la concentración de cada grupo con la cantidad de radiación absorbida por el grupo. Esto es:

$$D^j = \sum_i e_i^j c_i d \quad \text{con} \quad D^j = \log(I_0^j / I^j) \quad (3.1)$$

donde D^j es la absorbancia medida a la longitud de onda j , c_i es la concentración de la especie i que presenta absortividad e_i^j a la longitud de onda j , y d es el espesor de la muestra atravesada por el haz de luz. La absorbancia se calcula a partir de la intensidad de la luz transmitida por el solvente puro, I_0^j , y la intensidad de la luz transmitida por la solución, I^j , a igual longitud de onda.

Cuando un monómero se adiciona a la molécula de PB, lo hace en una de las tres formas isoméricas posibles: 1,2-vinilo, 1,4-trans, o 1,4-cis. La técnica de espectroscopia de infrarrojo permite, por lo tanto, determinar la cantidad relativa promedio de estos tres tipos de insaturaciones C=C presentes en el PB, ya que ellas generan bandas que aparecen en 910, 966 y 735 cm^{-1} , respectivamente (Carella, 1982). Las primeras dos bandas tienen picos bien definidos y libres de interferencia, mientras que la banda de 735 cm^{-1} , característica de la adición 1,4-cis, es ancha y más sensible al entorno. Los valores de las absortividades molares usados en este trabajo son los determinados oportunamente por Carella (1982). Esto es: 173.5, 141 y 25.3 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, para los enlaces vinilo, trans y cis respectivamente.

Las mediciones realizadas en este trabajo se hicieron en un equipo *FT-IR Nicolet 520* utilizando una celda para líquidos con ventanas de KBr. Su espesor, medido por el método de interferencia, es de 0.195 mm. Las muestras de los PBs sintetizados fueron disueltas en disulfuro de carbono, en concentraciones de ~20 g/l. En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos para los siete PBLs y los cuatro PBEs. La nomenclatura utilizada para designar los polímeros se presenta en la próxima Sección. Los valores listados en la Tabla corresponden al promedio de varias mediciones realizadas para cada material.

Tabla 3.1 - Concentración relativa de isómeros de los PBs sintetizados determinada por espectroscopia de infrarrojo

Material	% 1,2-vinilo	% 1,4-trans	% 1,4-cis
PB10L	7.5	48.7	43.8
PB29L	6.4	48.5	45.1
PB30L	5.5	47.6	46.9
PB37L	6.7	43.3	50.2
PB76L	6.7	43.6	49.7
PB85L (*)	7.4	47.3	45.3
PB114L	7.2	46.2	46.7
PB30S	7.4	49.1	43.5
PB79S	6.2	43.6	50.1
PB84S	7.2	49.3	43.6
PB103S	6.9	45.0	48.2
Promedio	6.8	46.6	46.6
Desv. estándar	0.6	2.3	2.6

(*): este polímero fue seleccionado para el estudio del proceso de hidrogenación catalítica de PB (ver Caps. VI y VII).

Los resultados presentados en la Tabla 3.1 muestran que la distribución de insaturaciones resulta similar en todos los materiales. Por lo tanto, se puede considerar que los materiales que se usan en este estudio tienen microestructura similar y que básicamente se diferencian sólo en su peso molecular y arquitectura (lineal o en estrella).

NOTA: La nomenclatura utilizada para designar todos los PBs es:

PB + # + L/S

donde "#" hace referencia al peso molecular determinado a partir de medidas de viscosidad intrínseca, en el caso de materiales lineales, o a tres veces el M_v de su precursor lineal, en el caso de las estrellas. La letra final (L o S) indica si es un material lineal o estrella (de tres ramas). Por ejemplo, el material PB30S es un PB con moléculas en forma de estrella con un peso molecular de $\sim 30,000$ g/mol (es decir que su precursor es el polímero lineal PB10L, cuyo M_v es de $\sim 10,000$ g/mol).

3.5.2 Viscosimetría

Viscosimetría, o medición de la viscosidad intrínseca de una solución, es un método indirecto, frecuentemente utilizado para la determinación del peso molecular de polímeros lineales (Billmeyer, 1984). Este método consiste en determinar la viscosidad de una serie de soluciones diluidas del polímero en cuestión de concentración conocida (usualmente entre 10^{-3} y 10^{-2} g/ml). La viscosidad de estas soluciones está dominada por la viscosidad del solvente, pero la contribución del polímero se puede obtener por la extrapolación de los resultados a dilución infinita. Esto resulta de realizar una expansión en serie de Taylor (respecto de la concentración en masa c) de la *viscosidad relativa*, η_{rel} (definida por la relación de la viscosidad de la solución a la del solvente, η/η_s):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{rel} - 1}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c + \dots \quad (3.2)$$

donde η_{red} es la viscosidad reducida, $[\eta]$ la *viscosidad intrínseca*, y k' el coeficiente de Huggins. Otra relación empírica alternativa es la de la viscosidad inherente (η_{inh}):

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] + k'' [\eta]^2 c \quad (3.3)$$

donde la diferencia entre los coeficientes k' y k'' es del orden de 0.5.

La viscosidad intrínseca, definida por las ecuaciones anteriores, resulta directamente dependiente del peso molecular del polímero. En el caso de una serie homogénea de polímeros lineales fraccionados (esto es, de distribución angosta de pesos moleculares), la viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular, M , por la ecuación:

$$[\eta] = K' M^\alpha \quad (3.4)$$

donde K' es una constante que depende del par polímero-solvente usado, y α es el llamado *exponente de Mark-Houwink*, el cual se encuentra en un rango de valores entre 0.5-0.8. Para muestras polidispersas, el peso molecular determinado a partir de esta ecuación se define como el *peso molecular promedio viscoso*, M_v , de manera que:

$$[\eta] = K' M_v^\alpha \quad (3.5)$$

donde K' y α tienen los mismos valores que para los polímeros monodispersos.

En el presente estudio, se utilizó la técnica de viscosimetría para determinar el peso molecular promedio viscoso de los PBs lineales sintetizados. Estas mediciones se realizaron con

la colaboración del Lic. Rodolfo Dionisi. Las mediciones se hicieron en un tubo viscosímetro del tipo *Ubbelohde* (*Schott-Geräte*), sumergido en un baño de agua termostaticada a $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ con un controlador de temperatura *Cole-Palmer*. El solvente utilizado en todos los casos es ciclohexano y las constantes de Mark Houwink usadas al aplicar la ec. (3.5) para determinar M_v son: (Colby *et al.*, 1987)

$$K' = 4.09 \times 10^{-4} \quad \text{y} \quad \alpha = 0.693$$

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos. Los valores presentados corresponden al promedio de varias medidas realizadas para cada material. Nótese que la diferencia entre los valores de los coeficientes de Huggins ($k' - k''$) determinada para cada polímero está dentro del orden del valor esperados de 0.5.

Tabla 3.2 - Resultados de viscosimetría capilar de los PB lineales

Material	$[\eta]$ dl/g	$M_v \times 10^{-3}$ g/mol	$k' - k''$
PB10L	0.25	10.4	0.46
PB29L	0.51	29.4	0.49
PB30L	0.51	29.5	0.51
PB37L	0.60	37.0	0.45
PB76L	0.99	76.4	0.57
PB85L	1.07	85.4	0.54
PB114L	1.29	113.5	0.58

Dada la simpleza de la técnica y la confianza en los valores obtenidos, ya que las medidas fueron reiteradas varias veces para cada muestra, el valor del peso molecular obtenido por esta técnica fue seleccionado como base para nombrar los PBs. La confiabilidad de estos resultados se confirma en los resultados reológicos del próximo Capítulo, donde se observa un acuerdo excelente con los resultados de la literatura.

3.5.3 Cromatografía por Permeación de Geles

La cromatografía por permeación de geles (GPC) es una técnica de caracterización que opera separando las moléculas de acuerdo a su tamaño, por lo que permite determinar la distribución de pesos moleculares. El método consiste en inyectar una solución diluida del

polímero en una corriente de solvente que está continuamente pasando a través de una serie de columnas rellenas con un material inerte poroso. La separación de las moléculas se realiza de acuerdo a su tamaño (y no a su naturaleza química) ya que las moléculas pequeñas son capaces de entrar y salir de los poros del material de relleno, mientras que las grandes no. Por ello es que las moléculas más grandes pasan a través de las columnas más rápidamente que las más chicas, las cuales recorren un camino efectivo más largo.

El volumen hidrodinámico de las moléculas, que es proporcional al producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular, $[\eta]M$ (Flory, 1953), es una función universal del volumen de elusión V_e . Esto es así tanto para las moléculas lineales como para las ramificadas, independiente de la naturaleza química de los polímeros (Grubizic *et al.*, 1967). Para poder determinar la curva de distribución de pesos moleculares a partir de un cromatograma de concentración de moléculas en función del volumen de elusión es necesario calibrar el sistema a una dada temperatura usando fracciones de polímeros prácticamente monodispersos de peso molecular previamente determinado por técnicas absolutas. El procedimiento estándar que normalmente se sigue consiste en construir una curva de calibración usando muestras estándar de PS lineal, que luego permite calcular la curva de calibración para PB utilizando la relación $[\eta]_{PS}M_{PS} = [\eta]_{PB}M_{PB}$ y las correspondientes constantes de Mark-Houwink de PS y PB para el solvente seleccionado. De esta forma se asigna el peso molecular que corresponde a cada volumen de elusión y, a partir de los cromatogramas de concentración de moléculas de PB en función del volumen de elusión, se pueden obtener las curvas de distribución de la concentración de moléculas en función de su peso molecular. En un etapa posterior se pueden calcular los pesos moleculares promedio a partir de los momentos de distintos órdenes de estas distribuciones de peso molecular.

En el caso de moléculas ramificadas, como las de los PBEs, el volumen de elusión es menor que el que presentan las moléculas lineales de ese material de igual peso molecular, y la relación de Mark-Houwink de los polímeros lineales no resulta válida. Por ello, los pesos moleculares promedio de los PBEs se calcularon a partir de los cromatogramas, como si fueran materiales lineales, pero haciendo uso del factor de contracción debido a las ramificaciones, g' . Este factor, que se define como la relación entre la viscosidad intrínseca del polímero ramificado y la viscosidad intrínseca del polímero lineal del mismo peso molecular, tiene en cuenta la disminución del volumen hidrodinámico por la presencia de las ramificaciones, y ha sido determinado experimentalmente para estrella de tres ramas de PB con 8% de vinilos, con un

valor de 0.82 (Carella, 1982). Además, Carella (1982) determinó un g' de 0.85 ± 0.015 para PBEs de tres ramas con mayor contenido de enlaces 1-2 vinilos (entre 60 y 100%) y Hadjichristidis y *colab.* (2000) determinaron valores de 0.8 ± 0.2 para estrellas de tres ramas de PBs hidrogenados. El valor usado en esta tesis es de 0.82.

Para la caracterización cromatográfica de los PBs sintetizados en este trabajo se utilizaron dos solventes, el tolueno y el THF, ambos a temperatura ambiente. Las medidas con tolueno se realizaron en un equipo de *Waters Associates*, modelo 244, mientras que las determinaciones con THF se llevaron a cabo en un equipo *Waters*, modelo 150C-ALP/GPC. Para los ensayos se extremaron los cuidados en la purificación del solvente, el cual se usó siempre dentro de la semana de ser refluado, y se usó BHT como antioxidante. En ambos casos se usaron conjuntos de columnas μ -*Styragel* de 10^5 , 10^4 , 10^3 y 500 \AA de diámetro medio de poro. Las curvas de calibración se obtuvieron con estándares de PS (*Pressure Chemicals*). La concentración de las muestras en todos los casos fue de $\sim 0.1 \text{ g/dl}$, inyectándose $300 \mu\text{l}$ de cada solución en un caudal del solvente de 1 ml/min . Las constantes K' y α correspondientes a PB y PS en cada uno de los solventes utilizados se presentan en la Tabla 3.3 (Baudrup e Immergut, 1975; Norma ASTM D3593, 1985).

Tabla 3.3 - Constantes de Mark-Houwink utilizadas para la caracterización de los PBs lineales

	Tolueno		THF	
	K' [ml/g]	α	K' [ml/g]	α
PB	3.90×10^{-4}	0.713	4.57×10^{-4}	0.693
PS	3.45×10^{-4}	0.620	1.6×10^{-4}	0.706

La Tabla 3.4 muestra los pesos moleculares promedio en número (M_n) y en peso (M_w), junto con la polidispersión de pesos moleculares (PD) calculados para todos los materiales. Los resultados muestran que los polímeros lineales utilizados en este estudio, que cubren un rango de pesos moleculares (M_w) entre aproximadamente $10,000$ y $100,000 \text{ g/mol}$, presentan una polidispersión muy baja, lo que valida su condición de 'polímeros modelo'. Por otra parte, existe una concordancia razonable entre los pesos moleculares obtenidos por esta técnica usando los dos solventes. Estos datos serán comparados en la próxima Sección con los valores de peso molecular obtenidos por viscosimetría y dispersión de luz.

Tabla 3.4 - Pesos molecular promedio en peso (en g/mol) de los PBLs y las correspondientes polidispersiones determinadas a partir de los cromatogramas de GPC

Material	Tolueno		THF	
	$M_w \times 10^{-3}$	<i>PD</i>	$M_w \times 10^{-3}$	<i>PD</i>
PB10L	13.5	1.049	12.8	1.071
PB29L	31.2	1.054	31.1	1.067
PB30L	33.3	1.050	34.1	1.061
PB37L	37.8	1.060	38.5	1.070
PB76L	70.7	1.056	76.0	1.066
PB85L	75.0	1.063	81.4	1.066
PB114L	98.5	1.061	108.3	1.059
PB30S	37.9	1.111	-	-
PB79S	75.7	1.164	-	-
PB84S	78.7	1.117	-	-
PB103S	92.0	1.131	-	-

Los pesos moleculares de los PBEs coinciden razonablemente con los valores esperados, excepto en el caso del PB30S, que resulta un 26% mayor. Por otra parte, como se puede apreciar, la *PD* de los PBEs es algo mayor que la de los polímeros lineales. Esto se debe a la presencia de algunas moléculas lineales que no llegan a reaccionar con el agente acoplante trifuncional. También cabe la posibilidad de que existan algunas moléculas del doble del peso molecular del precursor lineal. Sin embargo, en ninguno de los cromatogramas se observó la presencia de un pico en un peso molecular correspondiente al doble del peso molecular del polímero lineal. Esto se logró gracias al método de síntesis de las estrellas, ya que el reactivo se fue agregando en forma lenta para prevenir la terminación incompleta.

En la Fig. 3.5 se presenta el cromatograma del polímeros en estrella con mayor polidispersión, el PB79S. La forma bimodal del cromatograma indica la presencia de dos poblaciones de moléculas. El pico que aparece a bajos pesos moleculares se corresponde con el pico del polímero lineal precursor (que se obtiene del cromatograma de este polímero). Para cuantificar la presencia de polímero lineal, se ajustó el área debajo del cromatograma como la suma de dos distribuciones gaussianas: la correspondiente a los altos pesos moleculares (estrellas) con parámetros totalmente libres, y la correspondiente a bajos pesos moleculares (polímero lineal) con parámetros que se fijaron a partir del ajuste del cromatograma del polímero lineal precursor con una curva gaussiana, y dejando libre únicamente su altura. Así se pudo calcular el área

relativa de ambos picos. En el caso del polímero PB79S, se determinó la presencia de un 15 wt% de polímero lineal, independiente de los parámetros iniciales elegidos al comenzar el ajuste por mínimos cuadrados. En la Fig. 3.5 se muestran los picos individuales provenientes del ajuste junto con la suma de ambos que, como se puede observar, es muy similar a la curva experimental.

Este mismo procedimiento se utilizó con todos los PBEs con el fin de determinar el porcentaje de polímero lineal restante en cada caso. Los resul-

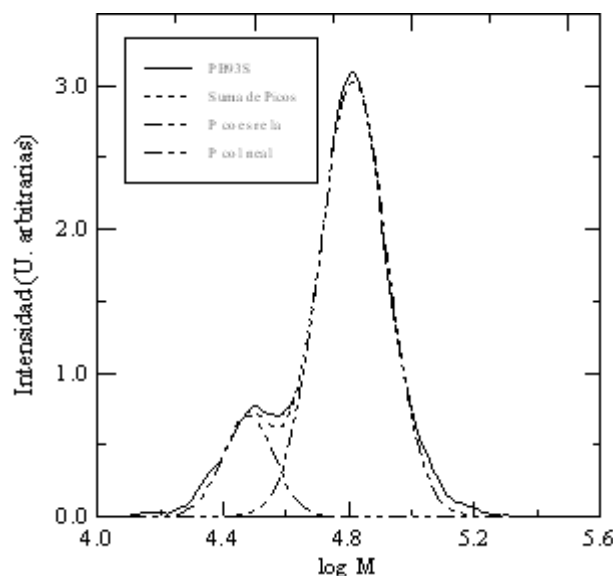


Figura 3.5 - Cromatograma del polímero en estrella PB79S, y curvas gaussianas de ajuste de materiales lineal y en estrella.

tados se muestran en la Tabla 3.5. Se puede observar que la muestra PB79S, que es la que presenta mayor PD según los resultados de GPC de la Tabla 3.4, es la que posee mayor cantidad de polímero lineal remanente. A partir de los porcentaje en masa de polímero lineal precursor remanente en cada PBE, se puede calcular el peso molecular teórico de los materiales ramificados utilizando la regla de mezclado lineal:

$$M_{teór.estrella} = x_{lineal} M_{lineal} + (1 - x_{lineal}) 3M_{lineal} \quad (3.6)$$

siendo M el peso molecular promedio en base ponderal. La Tabla 3.5 muestra los pesos moleculares teóricos de los PBEs calculados según la ec. (3.6). Estos valores se obtuvieron utilizando en el cálculo los pesos moleculares de los PBLs determinados por viscosidad intrínseca ya que poseen mayor precisión.

Los valores del peso molecular de los PBEs calculados a partir de la ec. (3.6) que figuran en la Tabla 3.5, han sido seleccionados como base para la identificación de estas muestras. De esta manera se es consistente con la nomenclatura de los PBLs, en los que se usó los valores de peso molecular determinados por viscosidad intrínseca para su identificación. Cabe mencionar que no se usó los pesos moleculares determinados por dispersión de luz para la identificación de las muestras ya que no fue posible caracterizar todas las estrellas por esta técnica debido a la rotura del equipo durante la realización del estudio comparativo.

Tabla 3.5 - Proporción de polímero lineal en los PBEs calculada a partir del área relativa de los picos que aparecen en los cromatogramas, y peso molecular de los PBEs calculado a partir del polímero lineal precursor según la ec. (3.6).

Material	wt% PBL precursor	$M_{\text{teór.}} \times 10^{-3}$
PB30S	6	300
PB79S	15	794
PB84S	8	838
PB103S	11	103

3.5.4 Dispersión de Luz de Bajo Angulo (LALLS)

Las moléculas de polímero disueltas actúan como discontinuidades lo suficientemente grandes como para que, soluciones diluidas de macromoléculas dispersen la cantidad suficiente de luz de un rayo incidente de manera que pueda ser detectada por un fotómetro diseñado especialmente para ese fin. La técnica de dispersión de luz resulta más precisa cuanto mayor es el peso molecular del polímero en estudio. Este método permite medir en forma absoluta el peso molecular promedio en peso mediante la ecuación (Billmeyer, 1984):

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (3.7)$$

donde c es la concentración del polímero, A_i son los coeficientes viriales, $P(\theta)$ es una función del ángulo de medida y el tamaño de las moléculas que toma el valor 1 a ángulo cero y disminuye hacia ángulos y pesos moleculares mayores, $R(\theta)$ es la relación de intensidades de luz medida experimentalmente, y K es una constante que corresponde a la expresión:

$$K = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.8)$$

En esta ecuación n es el índice de refracción del solvente puro, N_a el número de Avogadro y $(\partial n/\partial c)$ es el gradiente del índice de refracción a la longitud de onda λ para el sistema polímero-solvente con el que se esté trabajando. Por otra parte, $R(\theta)$ se calcula mediante la ecuación conocida como *Relación de Rayleigh*:

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \frac{r^2}{(1 + \cos^2 \theta)} \quad (3.9)$$

donde $I(\theta)$ es la intensidad de la luz dispersada en un ángulo θ y a una distancia r del volumen dispersante, e I_0 es la intensidad de la luz incidente.

Las mediciones realizadas en este trabajo se efectuaron en un fotómetro *Chromatics* (modelo *KMX-6*) que permite medir la dispersión de luz a ángulos bajos (LALLS) para los cuales la función $P(\theta)$ tiende a 1. Si, además, la concentración del polímero es baja, la ec. (3.7) se reduce a:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (3.10)$$

La intensidad dispersada, $I(\theta)$, se mide a un ángulo θ definido por el anillo seleccionado, mientras que la intensidad del haz incidente se mide después de atenuarla con un filtro de transmitancia D . La Relación de Rayleigh se calcula para este equipo como:

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \frac{D}{(\sigma l)} \quad (3.11)$$

donde el producto (σl) es un factor geométrico, que se determina previamente para la celda usada. Para cada polímero se prepararon cinco soluciones en ciclohexano, con concentraciones entre 10^{-3} y 10^{-4} g/ml. El solvente fue previamente purificado por destilación, redistilación y reflujado, a fin de eliminar impurezas que pueden contribuir a la dispersión de luz en magnitudes superiores al soluto polimérico. El valor de $\partial n/\partial c$ usado fue de 0.110 mL/g para PB en ciclohexano con esta microestructura (Carella, 1982). Finalmente, dibujando las relaciones $R(\theta)$ medidas en cada caso en función de la concentración de las soluciones, se obtiene una línea recta que permite calcular el M_w de cada polímero a partir de la ordenada al origen.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.6. Para ayudar a la comparación, en la Tabla 3.6 se incluyen también los pesos moleculares determinados a partir de medidas de viscosidad intrínseca y por GPC. Estos datos se presentan, además, en la Fig. 3.6, donde se esquematizan con respecto a M_v . La selección de M_v para realizar la comparación no responde a una ningún motivo en particular, simplemente ayuda a realizar el análisis comparativo.

Los valores de pesos moleculares promedio en peso obtenidos por LALLS son mayores que los pesos moleculares determinados a partir de medidas de viscosidad intrínseca, como es de esperar, y no parecen presentar una variación sistemática con el peso molecular. La diferencia entre el cociente M_w/M_v y la polidispersión (medida por GPC) de las muestras de bajo peso molecular puede deberse al mayor error cometido en la técnica de LALLS cuando los pesos moleculares son bajos. En el caso de la muestra PB114L, existe una diferencia demasiado

grande entre los valores de M_v y M_w medidos por viscosimetría y LALLS respectivamente, que no coincide con la baja polidispersión que presenta esta muestra según los cromatogramas de GPC.

Tabla 3.6 - Pesos moleculares de los PBLs medidos con distintas técnicas

Material	$M_w \times 10^{-3}$ LALLS	$M_v \times 10^{-3}$ viscosim.	M_w^{LS} / M_v	$M_w \times 10^{-3}$ GPC (tol./THF)	PD prom. GPC
PB10L	11.9	10.4	1.14	13.5 / 12.8	1.06
PB29L	35.6	29.4	1.21	31.2 / 31.1	1.06
PB30L	37.6	29.5	1.27	33.3 / 34.1	1.055
PB37L	38.8	37.0	1.05	37.8 / 38.5	1.065
PB76L	81.4	76.4	1.07	70.7 / 76.0	1.06
PB85L	88.0	85.4	1.03	75 / 81.4	1.065
PB114L	142	113.5	1.25	98.5 / 108.3	1.06

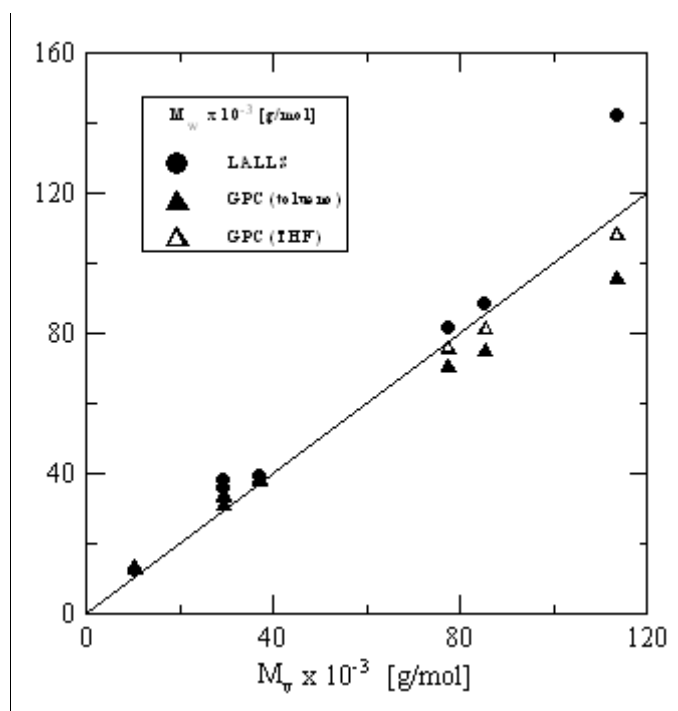


Figura 3.6 - Pesos moleculares promedio en peso presentados relativos a los M_v determinados por viscosimetría

Algo que llama la atención es la falta de coincidencia entre los valores de peso molecular obtenidos por viscosimetría y LALLS con los determinados por GPC. Estos últimos no sólo son

menores que los otros dos conjuntos de valores sino que, además, parecen presentar una variación sistemática con respecto a ellos, ya que las diferencias relativas se van haciendo mayores con el aumento del peso molecular. Para confirmar los valores de peso molecular determinados por GPC, se usaron varios conjuntos de constantes de Mark-Houwink publicadas en la literatura, pero no se encontraron variaciones importantes al usar las distintas constantes.

Cuando esta misma caracterización se realizó en un PBL sintetizado previamente por la Lic. Silvana Trípodí, se obtuvo un M_w de 83,900 g/mol por GPC (con tolueno) y 108,000 g/mol por LALLS. Como se puede ver, estos datos siguen la tendencia experimental ya comentada. Cabe mencionar que este tipo de comportamiento ya fue observado anteriormente en nuestro grupo por la Ing. Graciela Goizueta (1996) al caracterizar dos PBLs con ~7% de vinilos. Ella obtuvo pesos moleculares promedio en peso para estos dos materiales de 36,900 y 51,200 g/mol por GPC (con tolueno) y peso molecular M_v de 34,500 y 65,000 g/mol, respectivamente.

La discrepancia entre los pesos moleculares obtenidos con distintas técnicas queda reforzada si se los compara en función de la viscosidad a velocidad de corte nulo, η_0 , de los polímeros. Como se comentó en el Cap. 2, para materiales simples homogéneos se cumple que $\eta_0 \sim M^a$ (ec. (2.37)), con el coeficiente a que varía entre 3.3 y 3.7, siendo 3.4 el valor que se reporta más frecuentemente (Berry y Fox, 1968). Colby *et al.* (1987) midieron un exponente de 3.41 al determinar por osmometría y dispersión de luz el peso molecular de una serie de PBLs con ~7% de insaturaciones 1,2-vinilo en un rango de pesos moleculares entre 10,000 y 400,000 g/mol. El ajuste de los datos de Colby y colaboradores en el rango de pesos moleculares de este trabajo resulta en un valor de a de 3.47. En la Tabla 3.7 se presentan los valores de los exponentes obtenidos a partir de los pesos moleculares determinados con las diferentes técnicas para nueve PBLs (los siete sintetizados para este trabajo, más dos preparados por la Lic. Trípodí, el ya citado anteriormente y otro con $M_w=7100$ g/mol calculado por GPC usando tolueno). Estos valores, y los datos a partir de los cuales se obtienen, se discuten más adelante en la Sección 4.1.2. Como se puede observar, los valores del exponente que se obtienen a partir de los datos de GPC son muy altos, coincidiendo con la observación que los pesos moleculares medidos por GPC son menores que lo esperado y con un error que aumenta con el peso molecular de la muestra.

Durante la búsqueda de las causas de estas observaciones, se solicitó la colaboración del Dr. Gregorio Meira, del INTEC, para obtener el cromatograma de algunas de nuestras muestras y determinar los pesos moleculares promedio usando distintos estándares. De esta manera se

Tabla 3.7 - Valores del exponente a obtenido del ajuste de la ec. (2.37) a los datos de peso molecular medidos con diferentes técnicas

Método	a
GPC (tolueno)	4.16
GPC (THF)	4.07
LALLS	3.62
viscosimetría	3.59
Colby <i>et al.</i>	3.47

obtuvieron los cromatogramas de dos de nuestros materiales en el cromatógrafo del INTEC usando estándares de PB y estándares de PS para la curva de calibración. Los estándares de PB tienen mayor polidispersión y menor estabilidad térmica que los de PS, por lo que su uso no es tan difundido. En la Tabla 3.8 se presentan los pesos moleculares promedio en peso de los dos PBs seleccionados determinados en este trabajo usando THF como solvente (primera columna) y los datos obtenidos por el Dr. Meira y su grupo usando THF y estándares de PS y PB (segunda y tercera columnas, respectivamente). Según estos datos, no existen diferencias significativas entre las curvas de calibración obtenidas con los dos conjuntos de estándares. Sin embargo, se puede ver que, mientras que en el polímero PB10L la diferencia entre nuestro resultado y el del Dr. Meira es del orden del 5% (comparando curvas de calibración con PS), en el caso del polímero de alto peso molecular la diferencia es de casi el 30%, y los valores obtenidos por el grupo del Dr. Meira son similares a los medidos por LALLS.

Tabla 3.8 - Comparación de medidas de M_w ($\times 10^{-3}$) obtenidas en distintos cromatógrafos usando diferentes estándares y THF

Material	GPC - PS	GPC - PS *	GPC - PB **
PB10L	12.8	13.5	11.3
PB114L	108	139	135

* Datos proporcionados por el Dr. G. Meira (usando estándares de PS en THF)

** Datos proporcionados por el Dr. G. Meira (usando estándares de PB en THF)

Se han analizado varias posibilidades que podrían explicar el error en las mediciones de peso molecular por GPC. Una es la posible interacción del gel de sílica de las columnas y el PS usado para obtener las curvas de calibración (Janco, 1995), otra el uso de constantes de Mark-Houwink equivocadas, y la tercera, problemas mecánicos en el GPC (filtros parcialmente

tapados, columnas envejecidas, etc.). Todas estas posibilidades fueron analizadas oportunamente y finalmente descartadas. El origen del error en las determinaciones por GPC permanece sin resolver.

En la Tabla 3.9 se presentan los pesos moleculares de los PBs en estrella obtenidos por LALLS y, para ayudar en la comparación, se repiten los valores teóricos ya listados en la Tabla 3.5 calculados a partir del porcentaje de polímero lineal presente y el peso molecular promedio viscoso del polímero lineal precursor. La coincidencia es muy buena excepto en el caso del PB79S en que el valor resulta un poco bajo respecto de lo esperado. Lamentablemente, los problemas que se detectaron en el sensor a altas intensidades de luz del equipo de dispersión de luz utilizado, no permitieron continuar con estas caracterizaciones.

Tabla 3.9 - Pesos moleculares de los PBEs obtenidos por LALLS y comparación con los valores teóricos calculados con la ec. (3.6) a partir de datos de viscosidad intrínseca de los polímeros precursores

Material	$M_w \times 10^{-3}$	$M_{teór.} \times 10^{-3}$
PB30S	33.9	30.0
PB79S	65.4	79.4
PB84S	-	83.8
PB103S	101	103

3.6 Referencias

- Baudrup, J.; Immergut, E.H. (edit.) *Polymer Handbook*, 2da. ed. (John Wiley & Sons, N.Y., 1975).
- Bauer, B.J.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W.; Hadjichristidis, N.; Quack, G. *Macromolecules*, **22**, 2337 (1989).
- Berry, G.C.; Fox, T.G. *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968).
- Billmeyer, F.W. *Textbook of Polymer Science*, 3ra. ed. (John Wiley & Sons, N.Y., 1984).
- Carella, J.M. *Rheological Properties of Linear and Star-branched Model Polymers. Polybutadienes and Hydrogenated Polybutadienes*, Ph.D. Thesis in Chemical Eng. (Northwestern Univ., EEUU, 1982).
- Carella, J.M.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **17**, 2775 (1984).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987).
- Fetters, L.J.; Kiss A.D.; Pearson, D.S.; Quack, G.F.; Vitus F.J. *Macromolecules*, **26**, 647 (1993).
- Fleischer, G.; Fytas, G.; Vlassopoulos, D.; Roovers, J.; Hadjichristidis, N. *Phys. A: Statist. Mech. Applic.*, **280**, 266 (2000).
- Flory, P.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1561 (1940).
- Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953).
- Goizueta, G. Comunicación personal (1996).

- Grubizic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **5**, 753 (1967).
- Hadjichristidis, N.; Iatroua, H.; Pitsikalisa, M.; Pispasb, S.; Avgeropoulosc, A. *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 725 (2005).
- Hadjichristidis, N.; Xenidou, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Poulus, Y.; Avgeropoulos, A.; Sioula, S.; Paraskeva, S.; Velis, G.; Lohse, D.J., D.; Schulz, D.; Fetters, L.J.; Wright, P.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Sun, T.; Ruff, C.J. *Macromolecules*, **33**, 2424 (2000).
- Hsieh, H.L. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*; **3**, 181 (1965).
- Hwang, J.; Foster, M.D.; Quirk, R.P. *Polymer*, **45**, 873 (2004).
- Janco, M.; Prudskova, A.; Berek, D. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 393 (1995).
- Morton, M.M. *Anionic Polymerization: Principles and Practice* (Academic Press, N.Y., 1983).
- Morton, M.M.; Fetters, L.J. *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 359 (1975).
- Norma ASTM D3593, Vol 08.03 *Annual Book of ASTM Standards* (1985).
- Raju, V.R.; Menezes E.; Marin, G.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **14**, 1668 (1981).
- Roovers, J.; Bywater, S. *Macromolecules*, **5**, 384 (1972).
- Roovers, J.; Toporowski, P. *Macromolecules*, **22**, 1897 (1989).
- Rocheftort, W.E.; Smith, G.G.; Rachapudy, H.; Raju, V.R.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1197 (1979).
- Vinogradov, V.G.; Malkin, Y.A.; Yanovskii, G.Y.; Borisenkova, K.E.; Yarlikov, V.B.; Berezhnaya, V.G. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **10**, 1061 (1972).

Capítulo IV

Caracterización Reológica de Polibutadienos Lineales y en Estrella

La “viscoelasticidad” de los sistemas poliméricos hace que estos materiales presenten comportamientos distintos a los sólidos y líquidos tradicionales, con fenómenos muchas veces realmente espectaculares. Es más, las ecuaciones constitutivas que describen las relaciones entre tensiones, deformaciones y el tiempo, pueden ser muy complejas. Esto ocurre porque, contrariamente a los sólidos y líquidos tradicionales, las moléculas de polímero ocupan volúmenes grandes en el espacio y cambian constantemente de forma debido a su energía térmica. Por lo tanto, la descripción de la respuesta de este tipo de material ante una deformación involucra distintas escalas espaciales, a las que corresponden distintas escalas de velocidad de respuesta del material (muy rápida para escala atómica o monomérica, y cada vez más lenta a medida que se alcanza el tamaño molecular).

De todas maneras, si la deformación es lo suficientemente pequeña, la relación entre tensiones y deformación resulta lineal, y la respuesta del material se dice que es en el rango de “viscoelasticidad lineal”. Para un sistema polimérico, este es el tipo de comportamiento más simple que se puede esperar. Este tipo de respuesta se da cuando la deformación es lo suficientemente pequeña como para que las moléculas sólo resulten infinitesimalmente perturbadas respecto de su estado de equilibrio. Ejemplos de flujos que generan respuestas en el rango viscoelástico lineal son el desplazamiento súbito (step-strain), con un escalón de deformación pequeño, y el flujo oscilatorio de pequeña amplitud. Otras situaciones en las que la respuesta del material al flujo es de tipo viscoelástica lineal es en los primeros instantes de un flujo con deformaciones grandes (por ejemplo, al comienzo de un flujo de corte en estado estacionario para toda velocidad de corte) o cuando la deformación se realiza a una velocidad muy baja (por ejemplo, un flujo de corte en estado estacionario a velocidad de corte muy baja para todo tiempo). En este caso el flujo involucra tiempos relativamente grandes y las moléculas pueden

adoptar conformaciones cercanas a la de equilibrio debido al movimiento Browniano que actúa ayudando a las moléculas a regresar a dicho estado.

En el procesamiento de polímeros tanto las velocidades de deformación como las deformaciones involucradas son en general grandes. Sin embargo, la respuesta viscoelástica lineal resulta muy útil en la caracterización y estudio de sistemas poliméricos ya que permite obtener información de la naturaleza y velocidad de reorganización de las configuraciones moleculares y de la disposición e interacciones de las macromoléculas tanto de corto como de largo alcance, y porque permite correlacionar estos comportamientos con la estructura molecular de los materiales.

Por otra parte, el estudio de la respuesta viscoelástica lineal de los materiales poliméricos es el punto de partida del estudio de las respuestas no-lineales asociadas a flujos más complejos, con deformaciones más grandes o más rápidas. Así, por ejemplo, la respuesta de los sistemas macromoleculares a flujos tales como los flujos de corte en estado estacionario y transitorios necesitan del conocimiento previo de la respuesta lineal para su análisis y modelado.

En este Capítulo se presentan los resultados de la caracterización reológica de los PBs lineales y en estrella cuya caracterización molecular se presenta en el Capítulo III. El material se ha ordenado de manera que en las dos primeras Secciones se muestran y comentan los parámetros viscoelásticos lineales de los PBLs y PBEs obtenidos usando flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud. En la Sección siguiente se presentan y discuten las funciones materiales medidas en flujos de corte en estado estacionario (funciones viscométricas), en ensayos de inserción de flujo de corte, y en ensayos de desplazamiento súbito, tanto de los polímeros lineales como de los ramificados.

4.1 Viscoelasticidad Lineal de Polibutadienos Lineales Modelo

4.1.1 Revisión bibliográfica

Los polímeros lineales modelo han sido extensamente utilizados en las últimas décadas en estudios de la relación entre estructura y propiedades de materiales poliméricos y para el análisis de la capacidad predictiva de ecuaciones constitutivas. La sencillez y homogeneidad de sus moléculas ha hecho que estos sistemas resulten muy atractivos tanto para químicos como para analistas teóricos que usan teorías cinéticas y/o teorías originadas en mecánica del continuo. En este sentido, el PB, el PI y el PS han sido los polímeros modelo más frecuentemente utilizados. En la Tabla 4.1 se presenta un listado de los trabajos más relevantes de la literatura basados en PBLs modelo sintetizados aniónicamente y los valores de parámetros reológicos determinados en esos trabajos. Con excepción de Carella y colaboradores, quienes analizan una serie de PBs con 8 a 99% de 1,2-vinilos, y Palade *et al.* que usan PBs con 11% de grupos vinilos, el resto de los trabajos listados se basan en PBs que poseen 7-8% de vinilos.

De acuerdo con los resultados de los trabajos mencionados, la viscosidad a velocidad de corte nula, η_0 , de los PBLs sigue un comportamiento de tipo potencial con el peso molecular con un exponente cercano a 3.4. Como ya se mencionara en el Capítulo II (ver ec. (2.37)), este resultado es el esperado para polímeros de estructura lineal en el régimen de polímeros entrelazados (para $M > M_c$). Las pequeñas diferencias en el valor del coeficiente de proporcionalidad obtenido por los diferentes autores se pueden atribuir al uso de distintos rangos de pesos moleculares o temperatura de referencia, como así también a pequeñas diferencias estructurales de los polímeros estudiados.

La capacidad recuperable de estado estacionario, J_e^0 , de los polímeros lineales en el régimen de altos pesos moleculares ($M > M_c'$) es constante con el peso molecular (ver ec. (2.40)). Los PBs analizados también presentan este comportamiento, siendo el valor de J_e^0 de $1.9 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$. Cabe recordar que el valor de J_e^0 se ve fácilmente afectado por pequeños cambios en la polidispersión de los materiales (Struglisnki y Graessley, 1985). De allí que algunos trabajos informan valores relativamente altos de J_e^0 , como es el caso de Palade *et al.* (1995) que utilizaron PBs con polidispersiones entre 1.12 y 1.16 (algo mayores a las de los otros trabajos). El peso molecular crítico, M_c' , a partir del cual se ha encontrado que J_e^0 se hace independiente del peso molecular del PB es de aproximadamente 10,000 g/mol, unas seis veces el peso molecular entre entrelazamientos (Rocheffort *et al.*, 1979; Marin *et al.*, 1980; Palade *et al.*, 1995).

Tabla 4.1 - Parámetros reológicos de polibutadienos lineales modelo obtenidos a partir de mediciones en el rango de viscoelasticidad lineal

Autores (año)	$M_w \times 10^{-3}$ (n° de polím.)	T_0 [°C]	η_0 vs M_w * [Pa·s]	$J_e^0 \times 10^6$ [Pa ⁻¹]	$G_N^0 \times 10^{-6}$ [Pa]	M_e [g/mol]	$J_e^0 G_N^0$
Rocheffort <i>et al.</i> (1979)	13-813 (13)	24.5	5.2×10^{-13} $M_w^{3.4}$	2.1	1.32	1700	2.6-3.6
Ferry (1980)	--- (1)	25	---	---	1.19	1900	---
Marin <i>et al.</i> (1980)	11-350 (5)	25	4.2×10^{-13} $M_w^{3.41}$	1.85 ± 0.1	1.2 ± 0.06	1900	2.5
Raju <i>et al.</i> (1981)	4.6-813 (7)	25	4.2×10^{-13} $M_w^{3.41}$	1.85	1.15 ± 0.03	1900	2.0-2.2
Carella <i>et al.</i> (1984) **	--- (1)	25	---	---	1.25	---	2.1-2.7
Struglinski <i>et al.</i> (1985)	40-435 (4)	25	1.1×10^{-13} $M_w^{3.5}$	1.8-2.1	1-1.2	1850	1.9-2.6
Colby <i>et al.</i> (1987)	10-925 (14)	25	4.0×10^{-13} $M_w^{3.41}$	---	1-1.2	1850	---
Baumgaertel <i>et al.</i> (1992)	21-201 (4)	28	---	---	1.1-1.45	1660	---
Palade <i>et al.</i> (1995) ***	51-464 (5)	25	4.9×10^{-13} $M_w^{3.41}$	1.9-2.8	1.7-2.2	1850	3.0-5.0
Lee y Archer (2002)	18-336 (10)	28	2.1×10^{-13} $M_w^{3.42}$	2.43 ± 0.13	0.94 ± 0.05	1900 ± 100	2.29 ± 0.17
Wang <i>et al.</i> (2003)	44-410 (4)	40	1.36×10^{-13} $M_w^{3.46}$	---	1.17	---	---

* relación determinada a partir de muestras con $M_w > M_e$

** este trabajo analiza una serie de PBs que poseen de 14 a 99% de 1,2-vinilos y sólo reportan algunos datos de un PB con 8% de grupos vinilos.

*** los PBs usados en este trabajo tienen 11% de vinilos.

El módulo de *plateau*, G_N^0 , de los PB también ha demostrado ser constante con el peso molecular. El valor promedio de los datos reportados en la literatura es de $1.2 \pm 0.32 \times 10^6$ Pa, lo que resulta en un valor promedio de M_e de aproximadamente 1850 g/mol. Por otra parte, y como ya se mencionara en el Cap. II, el valor del producto $J_e^0 G_N^0$ es una constante universal para los polímeros lineales (aproximadamente 2.40 según Raju *et al.* (1981)). Los resultados de la

literatura para los PBs lineales modelo están de acuerdo con esta observación y con el valor mencionado, excepto en el caso del trabajo de Palade y colaboradores (1995) en el que se reporta un valor más alto de $J_e^0 G_N^0$ consistente con los valores más grandes de J_e^0 informados.

Carella y colaboradores (1984) estudiaron la dependencia de las propiedades reológicas con la microestructura de PBs y polibutadienos hidrogenados lineales. Ellos encontraron que tanto el módulo de *plateau* como la capacidad recuperable de estado estacionario varía gradualmente con el contenido de 1,2- vinilos. Sin embargo, el producto $J_e^0 G_N^0$ tiene un valor muy similar para todos los PBs (en el rango de 2.1-2.7), independientemente de la concentración de vinilos.

Efecto de la Temperatura

Varios de los trabajos de la literatura basados en PBs lineales modelo con bajo contenido de vinilos también muestran que estos materiales son termo-reológicamente simples, por lo que resulta aplicable el principio de superposición tiempo-temperatura para obtener curvas maestras de las funciones materiales. El comportamiento de los factores de corrimiento a_T con la temperatura resulta del tipo WLF (ver ec. (2.36)) con coeficientes C_1 y C_2 que no dependen del peso molecular para materiales con pesos moleculares altos.

Ferry (1980) reporta valores de C_1 y C_2 de 3.64 y 186.5K respectivamente, mientras que Colby y colaboradores (1987) determinaron valores de 3.48 y 163K respectivamente para PBs con pesos moleculares entre 1×10^3 y 1.3×10^5 g/mol. Carella y colaboradores (1984), en acuerdo con los resultados reportados previamente por Kraus y Gruver (1969), encontraron que los datos de los módulos dinámicos de PBs con contenido de vinilos entre 8 y 99% se pueden representar en curvas maestras únicas si la temperatura de referencia T_0 de cada material es ubicada a una distancia constante de la temperatura de transición vítrea. Ellos encuentran que, para $T_0 = T_g + 55^\circ\text{C}$, es:

$$\log a_T = \frac{5.78(T - T_g - 55)}{94.8 + (T - T_g - 55)} \quad (4.1)$$

Por otra parte, y como se comentara en el Capítulo II, las tensiones tienen una dependencia muy débil con la temperatura, por lo que los factores de corrimiento b_T son muy cercanos a 1. Sólo en estudios muy detallados de la relación estructura-propiedades o que abarcan rangos muy grandes de temperatura resulta importante el efecto de b_T . Una manera simple de calcular

los factores de corrimiento b_T en los polímeros modelo es a partir del módulo de *plateau*, ya que $G_N^0(T_0) = b_T G_N^0(T)$, independiente de la frecuencia. El factor $b_T(T)$ generalmente se modela según la predicción del *modelo de Rouse* (ver ec. (2.34)), esto es, $b_T(T) = \rho_0 T_0 / \rho T$.

Graessley y Edwards (1981) propusieron:

$$b_T = \frac{[\rho^d T C_\infty^{2d-3}]_0}{\rho^d T C_\infty^{2d-3}} \quad (4.2)$$

a partir de considerar que el módulo de *plateau* es una función universal de la longitud de cadena por unidad de volumen, medida en unidades de longitud de “pasos de Kuhn”. El subíndice "0" en la ec. (4.2) corresponde al estado de referencia a temperatura T_0 , $C_\infty = \langle R^2 \rangle_0 / n l_0^2$ es el “cociente característico” de cada especie (Flory, 1969), y d es un parámetro de ajuste que estos autores calculan igual a 2.3 a partir de la dependencia de G_N^0 con la concentración de diversas soluciones concentradas de polímeros en buenos solventes. Ronca (1983) propuso una expresión similar para b_T que coincide con la ec. (4.2) si $d=3$. Todas estas expresiones requieren conocer la dependencia de ρ y C_∞ con la temperatura para poder utilizarlas.

Carella *et al.* (1984) determinó el factor b_T para un PB con un 99% de vinilos y su correspondiente polibutadieno hidrogenado (HPB), obteniendo un mejor ajuste al utilizar las predicciones de la ec. (4.2) que utilizando los b_T provenientes del *modelo de Rouse* (ec. (2.34)). Las predicciones fueron indistinguibles al utilizar los valores 2.3 y 3 para d . La principal falla del *modelo de Rouse* es que no tiene en cuenta la variación de C_∞ con la temperatura. En el caso del PB y el HPB con alto contenido de vinilos esto sería una causa de error ya que los resultados sugieren que la dependencia de los C_∞ de estos polímeros con la temperatura es de distinto signo (Carella *et al.*, 1984). Posteriormente, Colby y colaboradores (1987) establecieron que en el caso de PBs lineales con bajo contenido de vinilos, el *modelo de Rouse* (ec. (2.34)) describe b_T mejor que la ec. (4.2), especialmente a bajas temperaturas, donde las medidas de viscosidad intrínseca hechas a diferentes temperaturas en un solvente oligomérico de PB indican que C_∞ no cambia con la temperatura (Mays *et al.*, 1986).

En una revisión posterior, hecha por Fetters y colaboradores (1994), se correlacionan los datos de módulo de *plateau* con datos de dimensiones de cadenas no perturbadas obtenidos por Dispersión de Neutrones de Bajo Ángulo (SANS) para una gran variedad de polímeros. Estos autores demuestran a partir de una gran cantidad de datos experimentales para una gran variedad de especies moleculares que, para una determinada temperatura de referencia, el módulo de

plateau de polímeros puros se relaciona con las conformaciones moleculares de acuerdo con el *modelo de Ronca*, esto es, con $d = 3$. Por otra lado, medidas reológicas (Roovers, 1986; Colby *et al.*, 1991), y de experimentos de "neutron spin-echo" (Richter *et al.*, 1993) realizadas en base a soluciones de polímeros modelos, dan un exponente más cercano a $d = 2.3$, coincidiendo con Graessley y Edwards (1981). El origen de esta discrepancia no está aún resuelto.

4.1.2 *Resultados experimentales*

Las mediciones viscoelásticas lineales se realizaron mediante ensayos de flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud en un reómetro rotacional *RDA-II* de *Rheometrics Inc.* (ver Anexo). Las mediciones se hicieron con las geometrías de platos paralelos de 25 y 50 mm de diámetro, usando separaciones entre platos en el rango de 1 a 3 mm. Las deformaciones utilizadas no superaron el 10%, y en todos los casos se aseguró que la respuesta del material fuera lineal con la deformación, esto es, que el torque fuera directamente proporcional a la deformación aún a frecuencias altas ($> 100 \text{ s}^{-1}$). De esta manera, los módulos dinámicos medidos son independientes de la amplitud del movimiento oscilatorio. La caracterización de los materiales se hizo mediante barridos de frecuencia entre 10^{-1} y 400 s^{-1} , a temperaturas entre -75 y 80°C . Para prevenir la posible degradación del material, las mediciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno en una cámara con control de temperatura. En el caso de mediciones a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, el gas era previamente refrigerado haciéndolo circular por un serpentín sumergido en aire o nitrógeno líquido y luego alimentado al reómetro. La separación entre los platos se determinaba a la temperatura inicial de trabajo. En los ensayos en los que una misma muestra de material era utilizada en varios barridos de frecuencia consecutivos realizados a diferentes temperaturas, la separación entre los platos era determinada al comienzo del ensayo, a la temperatura de referencia $T_0 = 27^\circ\text{C}$, corrigiendo luego la separación entre los platos para otras temperaturas de trabajo según el coeficiente de dilatación de la geometría de $2.04 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ (determinado previamente).

a) *Efecto de la temperatura*

Todos los PBLs listados en la Tabla 4.2 se sometieron a flujo oscilatorio de pequeña amplitud para determinar sus módulos dinámicos en función de la frecuencia y la temperatura. Todos los materiales resultaron ser termo-reológicamente simples en todo el rango de frecuen-

cias y temperaturas considerado. En las Figs. 4.1 y 4.2 se muestran las curvas maestras de G' y G'' de los PBLs a la temperatura de referencia $T_0 = 27^\circ\text{C}$. Las curvas maestras se construyeron por corrimiento de los datos en la escala de frecuencias (mediante factores de corrimiento a_T) y en la escala de módulos (mediante factores de corrimiento b_T).

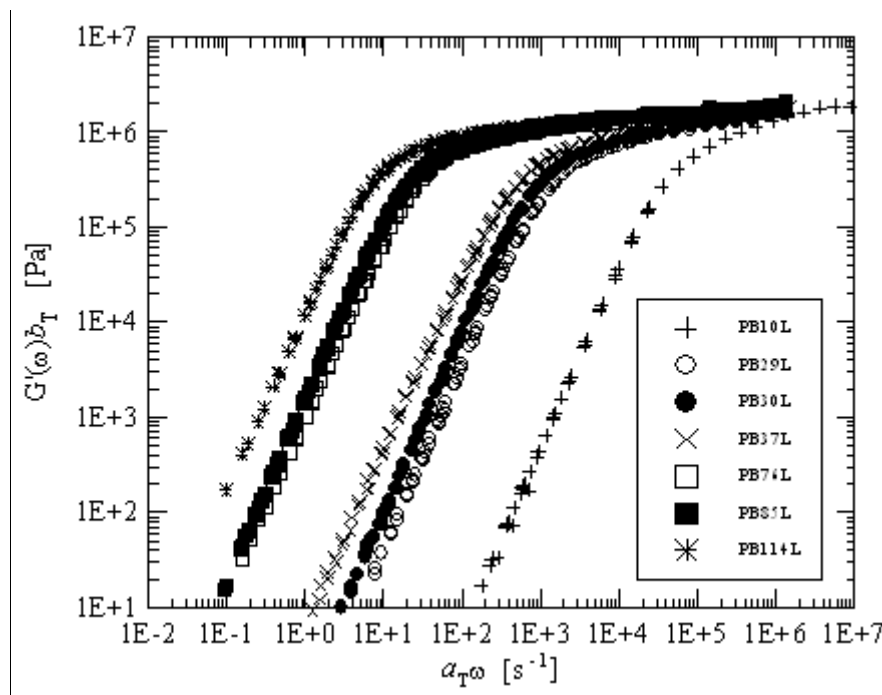


Figura 4.1 - Módulo elástico de los PBs lineales a $T_0=27^\circ\text{C}$.

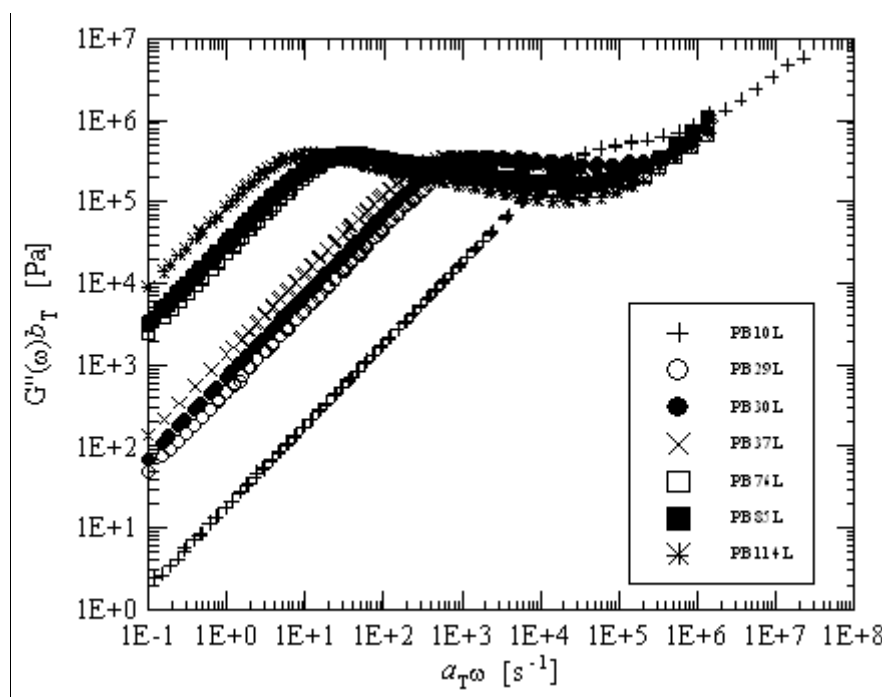


Figura 4.2 - Módulo viscoso de los PBs lineales a $T_0=27^\circ\text{C}$.

Los logaritmos de los factores de corrimiento a_T de todos los materiales (lineales y también en estrella) se muestran en la Fig. 4.3 en función de la inversa de la temperatura absoluta. Al presentar de esta manera los datos se observa que la dependencia de los a_T con la temperatura no es de tipo Arrhenius (ec. (2.35)) ya que no se los puede ajustar con una recta. Por otra parte, si se representa el cociente $(T-T_0)/\log a_T$ en función de $(T-T_0)$, con $T_0 = 27^\circ\text{C}$, se observa que los datos se pueden ajustar con líneas rectas (ver Fig. 4.4). Esto significa que la dependencia con la temperatura del factor de corrimiento a_T de los PBLs es de tipo WLF (ec. (2.36)).

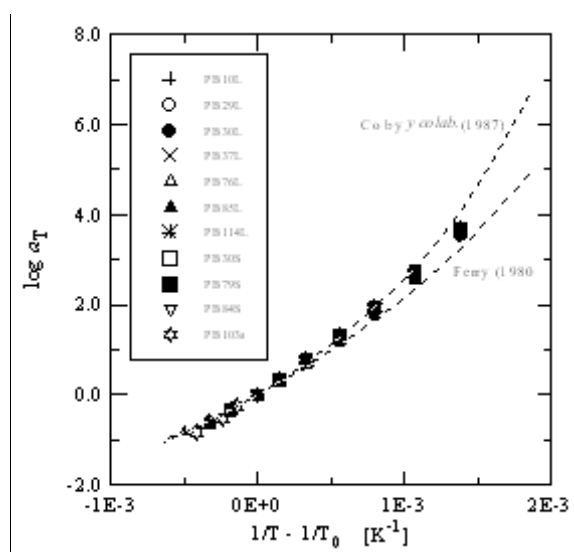


Figura 4.3 - Factores de corrimiento a_T de los PBs lineales y en estrella.

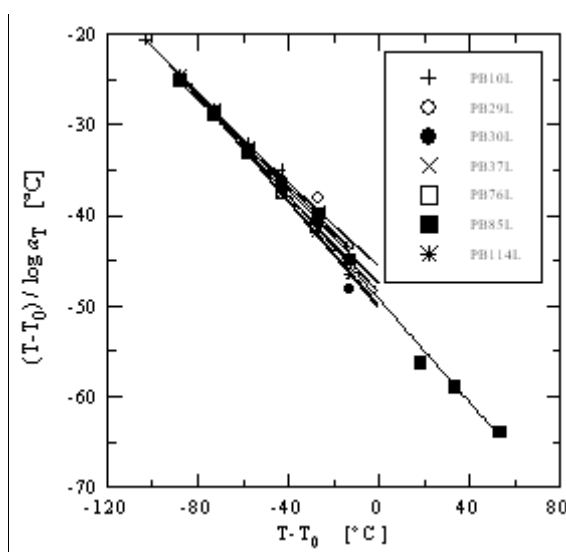


Figura 4.4 - Factores de corrimiento a_T de los PBLs. Líneas llenas: ajustes WLF.

La pendiente y la ordenada al origen de cada recta de ajuste de los datos de la Fig. 4.4 determinan los valores de $-1/C_1$ y $-C_2/C_1$ respectivamente. De esta manera se calculan las constantes del modelo WLF (ec. (2.36)) a la temperatura de referencia elegida que se listan en la Tabla 4.2. Todos los valores obtenidos son bastante similares, excepto los de los coeficientes del PB29L que son algo mayores que el resto. Se desconoce el motivo de este comportamiento. Los valores promedio que resultan son:

$$C_1 = 3.69 \pm 0.32 \quad \text{y} \quad C_2 = 179 \pm 9 \text{ K}$$

Estos coeficientes están en buen acuerdo con los reportados previamente en la literatura (ver Sección 4.1.1). Para ilustrar este punto, en la Fig 4.3 se representan con líneas punteadas las predicciones del modelo WLF con los coeficientes calculados por Ferry (1980) y Colby *et al.*

(1987). Es interesante notar que los factores a_T determinados en este trabajo se ubican entre esas dos curvas de predicciones, aún los del material PB29L.

Tabla 4.2 - Coeficientes de la ecuación WLF obtenidos por ajuste de los factores de corrimiento a_T de los PBLs presentados en las Figs. 4.1 y 4.2.

Material	C_1	C_2 [K]
PB10L	3.91	184
PB29L	4.09	188
PB30L	3.38	170
PB37L	3.82	182
PB76L	3.77	181
PB85L	3.51	173
PB114L	3.46	173

Los factores b_T determinados a partir del corrimiento vertical de los módulos de los PBLs para obtener curvas maestras se presentan en la Fig. 4.5. Como se puede observar, este factor tiene una dependencia débil con la temperatura y no presenta una tendencia definida con el peso molecular. Con líneas de diferentes trazos se presentan en la Fig. 4.5 las predicciones de los modelos de *Rouse* (ec. (2.34)), *Graessley* y *Edwards* (ec. (4.2)) y *Ronca* (ec. (4.2) con $d=3$).

Para el cálculo de la variación de la densidad con la temperatura se utilizó $\alpha = -d(\ln\rho)/dT = 7.0 \times 10^{-4}$ (Carella *et al.*, 1984) y para el cálculo de la distancia cuadrática media extremo a extremo se asumió que $d(\ln C_\infty)/dT = 0$ (Colby *et al.*, 1987) que se basa en la medición de la variación de la viscosidad intrínseca con la temperatura en un solvente de PB oligomérico (Mays *et al.*, 1986). La densidad utilizada es 895 g/cm^3 (Carella *et al.*, 1984). El modelo que parece ajustar

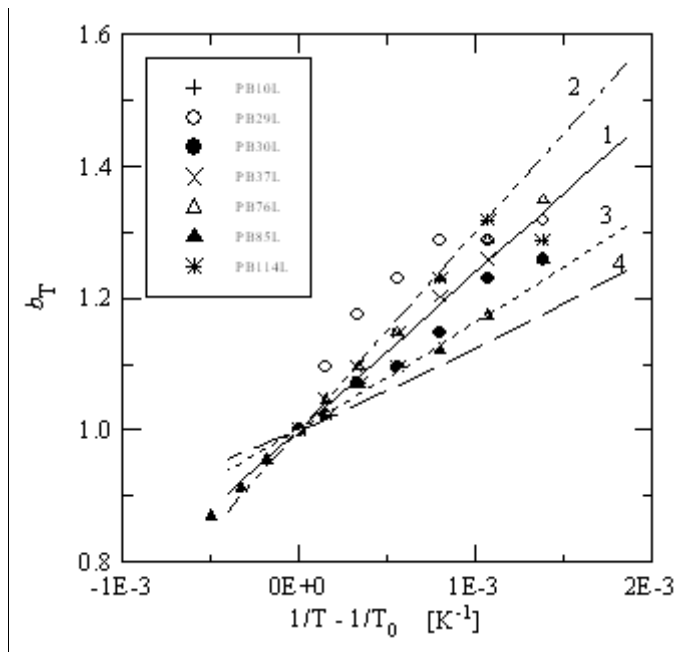


Figura 4.5 - Factores de corrimiento b_T de los PBLs. Líneas de trazos: predicciones de los modelos de *Rouse* (1), *Rouse* simplificado (2), *Graessley* y *Edwards* (3) y *Ronca* (4).

tar mejor los datos experimentales en el rango de temperaturas cubierto es el de *Rouse* ('curva 1') ya que las predicciones de los otros dos modelos ('curva 3' y 'curva 4') están en el límite inferior de los valores medidos y subestiman la dependencia de los factores b_T con la temperatura. Los valores predichos por el *modelo de Rouse* simplificado (que desprecia el efecto de la temperatura sobre la densidad) se representa con la 'curva 2' que queda por encima de la mayoría de los datos. Los datos sugieren, entonces, que el *modelo de Rouse* es el que mejor funciona al momento de describir la dependencia de G_N^0 con la temperatura, resultado que coincide con el comportamiento reportado por Colby *et al.* (1987) y anteriormente por Roovers (1986) para PBs lineales puros con bajo contenido de grupos vinilos. No obstante, dados los rangos de temperaturas y pesos moleculares cubiertos, las diferencias entre las predicciones son pequeñas y el resultado no es concluyente respecto de cuál de los modelos describe mejor el corrimiento vertical de los módulos con la temperatura.

b) *Determinación de parámetros dinámicos*

A partir de las curvas maestras de los módulos de pérdida y de almacenamiento de los PBLs (Figs. 4.1 y 4.2) se estimaron los valores de la viscosidad y el primer coeficiente de fuerza normal a velocidad de corte nula (ec. (2.20)), la capacidad recuperable de estado estacionario (ec. (2.24)), el tiempo de relajación terminal λ_0 (ec. (2.25)), el máximo del módulo de pérdida (G''_{\max}) y la frecuencia a la cual se produce este máximo (ω_{\max}) de cada material. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.3. Otros dos parámetros calculables a partir de los datos

Tabla 4.3 - Parámetros de los PBLs determinados a partir de las mediciones viscoelásticas lineales presentadas en las Figs. 4.1 y 4.2 ($T_0 = 27^\circ\text{C}$)

Material	η_0 [Pa·s]	λ_0 [s]	$J_e^0 \times 10^6$ [Pa ⁻¹]	$G''_{\max} \times 10^{-5}$ [Pa]	ω_{\max} [s ⁻¹]	λ_c [s]	λ_R [s]
PB10L	1.69×10^1	3.7×10^{-5}	2.2	-	-	1.4×10^{-5}	8.4×10^{-7}
PB29L	4.40×10^2	8.5×10^{-4}	1.9	3.50	2.0×10^3	5.5×10^{-4}	1.2×10^{-5}
PB30L	6.80×10^2	1.7×10^{-3}	2.5	3.39	1.4×10^3	0.9×10^{-3}	1.9×10^{-5}
PB37L	1.34×10^3	4.9×10^{-3}	3.7	3.53	8.9×10^2	1.5×10^{-3}	2.6×10^{-5}
PB76L	2.43×10^4	4.2×10^{-2}	1.7	3.74	4.8×10^1	2.9×10^{-2}	2.4×10^{-4}
PB85L	3.14×10^4	5.0×10^{-2}	1.6	3.88	3.1×10^1	3.6×10^{-2}	2.6×10^{-4}
PB114L	8.58×10^4	1.3×10^{-1}	1.5	3.80	1.2×10^1	1.0×10^{-1}	5.4×10^{-4}

experimentales son el tiempo de relajación terminal λ_c , correspondiente a la inversa de la frecuencia de cruce ω_c , a la que $G' = G''$, y el máximo tiempo de relajación de Rouse λ_R , que caracteriza la relajación segmental por fluctuación del tubo (Doi y Edwards, 1986). Este tiempo de relajación, que resulta despreciable frente al tiempo de relajación terminal en moléculas de alto peso molecular, se estima a partir del tiempo de relajación terminal (generalmente λ_c) como $\lambda_R = \lambda_c/3N$, con $N = M_w/M_c$ (Doi y Edwards, 1986; Wang *et al.*, 2003). Estos datos se incluyen en la Tabla 4.3.

En la Fig. 4.6 se representa la viscosidad a velocidad de corte nula en función de los pesos moleculares de los PBLs obtenidos por las técnicas de viscosimetría, LALLS y GPC con dos solventes distintos (ver Tabla 3.6). Se han incluido en la figura los datos de dos PBLs sintetizados por la Lic. Trípodí en laboratorios de PLAPIQUI con la técnica descrita en este trabajo (uno con $M_w = 7100$ g/mol por GPC (con tolueno), y otro con $M_w = 83,900$ g/mol por GPC (con tolueno) y $M_w = 108,000$ g/mol por LALLS). Como ya se comentara en el Sección 3.5.4, la dependencia de la viscosidad con el peso molecular es de tipo potencial ($\eta_0 \propto M^a$) pero con exponentes que difieren para los distintos conjuntos de valores de pesos moleculares. En la

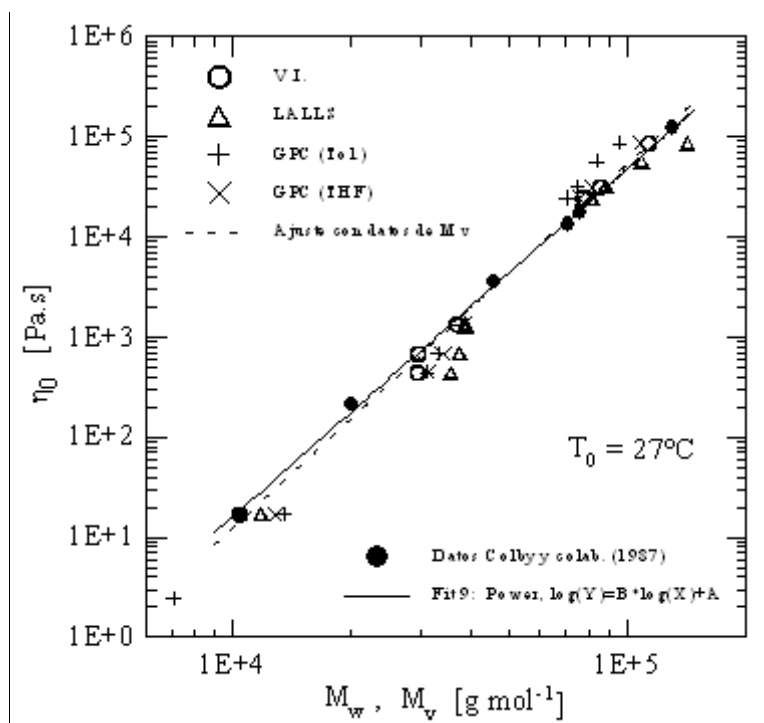


Figura 4.6 - Viscosidad a velocidad de corte nula de los PBLs en función de los pesos moleculares determinados con diferentes técnicas experimentales.

Tabla 4.4 se listan los valores de los coeficientes a calculados (ver comentarios respecto de estos datos en la Sección 3.5.4). Las mediciones de LALLS y de viscosidad intrínseca (que son las más confiables) llevan al cálculo de coeficientes cuyos valores son comparables con las reportadas en la literatura.

A modo de comparación, en la Fig. 4.6 se han agregado los datos reportados por Colby *et al.* (1987) en el rango de pesos moleculares de este estudio. El coeficiente a que se calcula a partir de estos datos es de 3.47 (un poco mayor que el valor de 3.41 reportado en el trabajo para el rango de pesos moleculares entre 10^4 y 4×10^5 g/mol). Cabe mencionar que para pesos moleculares mayores, estos autores observan una gradual disminución de la dependencia de la viscosidad con el peso molecular. Es más, ellos observan que para PBs con pesos moleculares muy altos (mayores a 2.8×10^5 g/mol) la dependencia de la viscosidad con el peso molecular resulta cercana a M_w^3 , como predice la *teoría de reptación* (Doi y Edwards, 1978).

Tabla 4.4 - Valores del exponente a obtenido del ajuste de la ec. (2.37) a los datos de peso molecular medidos con diferentes técnicas

Método	a
GPC (tolueno)	4.16
GPC (THF)	4.07
LALLS	3.62
viscosimetría	3.59
literatura (Tabla 4.1)	3.4-3.5

En la Fig. 4.7 se presentan nuevamente los módulos de pérdida de la Fig. 4.2 pero ahora en forma reducida, esto es, con módulos y frecuencias divididas por el G''_{\max} y la ω_{\max} de cada curva maestra a 27°C (ver Tabla 4.3). Al presentar los datos de esta manera, se puede observar que todas las curvas de datos se superponen para $\omega/\omega_{\max} < 1$, independientemente del peso molecular del PBL. A altas frecuencias, sin embargo, los datos se separan y presentan un comportamiento asintótico a medida que aumenta el peso molecular, tal como se reporta en el trabajo de Raju y colaboradores (1981).

De acuerdo con la ec. (2.43) de Ferry (1980), el área bajo la región terminal del módulo de pérdida corresponde al valor del módulo de *plateau*. En la Tabla 4.5 se listan las áreas calculadas por integración numérica para cada uno de los PBLs, estimando la contribución vítrea de la región de transición independiente del peso molecular a partir de la curva presentada en el

trabajo de Hadjichristidis y Roovers (1985). El valor para el PB10L no se incluye porque la extensión de la zona terminal no es lo suficientemente ancha como para realizar una integración precisa. Como se puede ver, el módulo de *plateau* determinado a partir del área de la región terminal de G'' es prácticamente el mismo para todos los PBLs, sin tendencias definidas con el peso molecular, coincidiendo con los resultados de la literatura (ver Tabla 4.1). El promedio de estas determinaciones de G_N^0 es de $1.27 \pm 0.11 \times 10^6$ Pa.

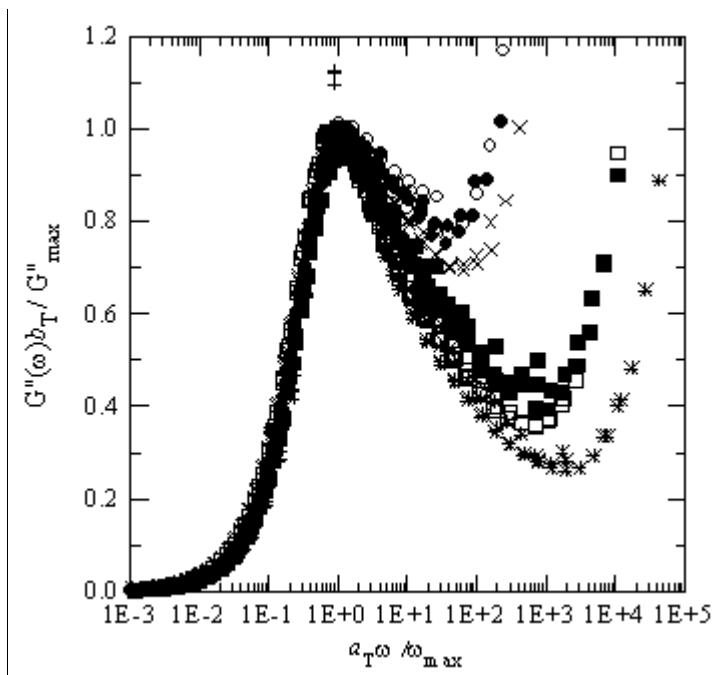


Figura 4.7 - Módulo de pérdida reducido en función de la frecuencia reducida de los PBLs a $T_0=27^\circ\text{C}$. Los símbolos se corresponden con los de las Figs. 4.1 y 4.2.

En la Tabla 4.5 se listan también los valores de G_N^0 calculados con la ec. (2.44), a partir de los datos de G''_{max} , como $G_N^0 = 3.56 G''_{max}$. Este cálculo resulta más sencillo de realizar, y las variaciones encontradas entre los valores de G_N^0 de los distintos materiales son menores que en el caso en que se usa la ec. (2.43) (posiblemente tanto por los errores en el método numérico como por los errores experimentales que surgen de la confección de una curva maestra).

Tabla 4.5 - Propiedades viscoelásticas lineales de los PBLs calculadas a partir de los parámetros medidos que se listan en la Tabla 4.3.

Material	G_N^0 (área) $\times 10^{-6}$ [Pa] (ec.(2.43))	$G_N^0 \times 10^{-6}$ [Pa] (ec.(2.44))	$\eta_0 \omega_{max} / G_N^0$	$J_e^0 G_N^0$
PB10L	-	-	-	-
PB29L	1.21±0.08	1.25	0.74	2.41
PB30L	1.15±0.09	1.39	0.79	3.01
PB37L	1.31±0.08	1.26	0.95	4.66
PB76L	1.35±0.08	1.33	0.88	2.30
PB85L	1.66±0.08	1.38	0.71	2.20
PB114L	1.36±0.08	1.35	0.74	2.10

En la Fig. 4.8 se representan el módulo de *plateau* (obtenido a partir de la ec. (2.44)) y la capacidad recuperable de estado estacionario (calculada con la ec. (2.24)) que se listan en las Tablas 4.5 y 4.3 respectivamente, en función del peso molecular M_v de los PBLs. En acuerdo con los resultados reportados en la literatura, y con la sola excepción del material PB37L para el cual el valor de J_e^0 es algo más alto que para los demás materiales, estos módulos presentan escasa variación con el peso molecular. Dado que la polidispersión afecta notablemente al valor de la capacidad recuperable de estado estacionario (Struglinsky y Graessley, 1985), los cromatogramas del polímero PB37L fueron examinados cuidadosamente, pero no se observaron peculiaridades ni diferencias con a las curvas de distribución de pesos moleculares de los demás materiales. Promediando todos los valores obtenidos (excepto J_e^0 de PB37L) se calculan los siguientes valores promedio

$$G_N^0 = 1.33 \pm 0.06 \times 10^6 \text{ Pa} \quad J_e^0 = 1.90 \pm 0.38 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$$

lo que resulta en $J_e^0 G_N^0 = 2.5$, en concordancia con los valores de la literatura (ver Tabla 4.1). El módulo de *plateau* promedio calculado a 27°C resulta en un peso molecular entre entrelazamientos M_e de 1850 g/mol.

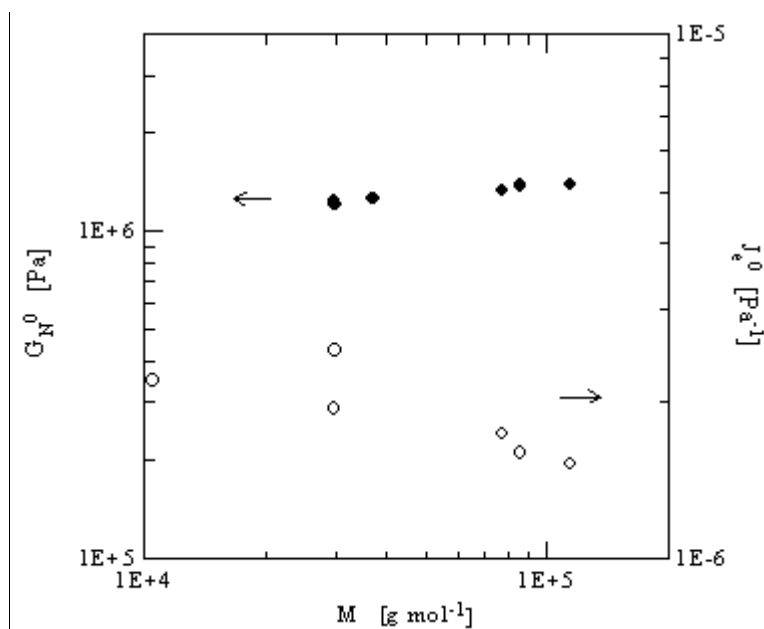


Figura 4.8 - J_e^0 y G_N^0 de los PBLs en función del peso molecular.

Dada la universalidad del espectro de relajación terminal, el cociente $\omega_{max} \eta_0 / G_N^0$ también es constante (Raju *et al.*, 1981). En el caso de los PBLs de este estudio, el valor de

$\eta_0 \omega_{\max} / G_N^0$ es de 0.80 ± 0.12 , apenas menor que el valor de 0.89 reportado por Raju y colaboradores para distintos PBs, y que el valor de 0.97 ± 0.07 calculado como promedio para distintos polímeros lineales (HPBs, PIs y Pss).

4.2 Viscoelasticidad Lineal de Polibutadienos en Estrella Modelo

4.2.1 Revisión bibliográfica

La obtención de polímeros ramificados con muy baja polidispersión es un elemento clave en el estudio de la relación estructura-propiedades de polímeros ya que estos materiales, al estar impedidos en su movimiento de reptación por la existencia de los puntos de ramificación, poseen mecanismos de relajación diferentes a los polímeros lineales. Este campo ha despertado gran interés en las últimas décadas tanto desde el punto de vista experimental como teórico. En este sentido, los materiales ramificados que más se han estudiado son aquellos con moléculas en forma de ‘estrella’ debido a la simetría de su estructura y al consecuente menor número de parámetros al momento de la descripción de su dinámica. Los polímeros con moléculas en forma de estrella (que a partir de este punto se denominarán ‘polímeros en estrella’) que más se han utilizado son PBs, PSs y PIs, como así también los productos de la hidrogenación total de estos polímeros. Se presenta en esta sección un breve resumen de los resultados más sobresalientes que aparecen en la literatura en relación con polímeros en estrella modelo.

El comportamiento viscoelástico lineal de los polímeros en estrella es cualitativamente diferente al comportamiento de los polímeros lineales. Así, por ejemplo, se observa que aunque para ambas arquitecturas la frecuencia de cruce (ω_c) de las curvas de los módulos dinámicos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ se produce en un valor que es cercano al recíproco del tiempo de relajación terminal (λ_0), el comportamiento a partir de ese punto es muy distinto. Para $\omega > \omega_c$, el módulo de pérdida de los polímeros lineales decrece a medida que la frecuencia aumenta, mientras que $G''(\omega)$ de los polímeros en estrella continúa creciendo hasta alcanzar un máximo en ω_{\max} (Fetters *et al.*, 1993). La inversa de esta frecuencia define un tiempo de relajación ($\lambda_2 = 1/\omega_{\max}$) que está asociado a la relajación de la rama de la estrella. Roovers (1985) demostró que este tiempo de relajación es proporcional a M_a^2 , mientras que Fetters y colaboradores (1993) encontraron experimentalmente que $1/\omega_{\max} \sim M_a^{2.6}$.

Los polímeros en estrella también presentan un comportamiento distinto al de los polímeros lineales en el rango de bajas frecuencias, donde $G'' \sim \omega$. Predicciones basadas en

extensiones de teorías de polímeros lineales sugieren que la viscosidad y capacidad recuperable de los polímeros ramificados debería ser inferior a las de los polímeros lineales, debido a su menor radio de giro R_G (Bueche, 1964). Estas predicciones fueron confirmadas para estrellas de bajos pesos moleculares de PS y PI (Utracki y Roovers, 1973; Hadjichristidis y Roovers, 1974). No obstante, para pesos moleculares altos, la viscosidad de los materiales ramificados resulta muy superior a la de los polímeros lineales y la viscosidad a velocidad de corte nula no depende potencialmente del peso molecular del polímero como sucede con los materiales lineales, sino que lo hace exponencialmente. Este resultado fue reportado por primera vez por Kraus y Gruver (1969) para PBs de 3 y 4 ramas. Más adelante, Quack y Fetters (1977), usando estrellas de 4 a 33 ramas, demostraron que la viscosidad de las estrellas no correlaciona con el peso molecular del polímero sino con el peso molecular de la rama y que los valores de η_0 de distintos polímeros coinciden en una única curva si la variable independiente es el peso molecular de la rama. Este resultado fue luego confirmado por varios otros autores.

Pearson y Helfand (1984) se basaron en la *teoría de reptación* (De Gennes, 1979) y obtuvieron la relación (ver Sección 2.5.1):

$$\eta_0 = \left[\frac{M_a}{M_e} \right]^b \exp \left[v' \frac{M_a}{M_e} \right] \quad (4.3)$$

donde M_a es el peso molecular de la rama, M_e el peso molecular entre entrelazamientos, v' es un parámetro de ajuste que toma valores en el rango 0.5-0.6, y b es una constante que, dependiendo del desarrollo teórico, puede tener valores entre 0.5 y 2 (Pearson y Helfand, 1983; Roovers, 1985). Esta constante es muy difícil de determinar experimentalmente ya que tiene una influencia pequeña en el cálculo de la viscosidad. El aumento de η_0 con el peso molecular en los polímeros ramificados por sobre el comportamiento potencial de los polímeros lineales se explica por la relajación más lenta de estos debido a su incapacidad de reptar dada por la inmovilidad de los puntos de entrecruzamiento. Los resultados indican que los tiempos de renovación de configuraciones se incrementan exponencialmente con el número de entrelazamientos de una rama cuando a lo largo de cada rama existen al menos 3 o 4 entrelazamientos (Graessley y Roovers, 1979). Milner y McLeish (1998) mostraron que el comportamiento viscoelástico lineal de estrellas de PI de 4 ramas con M_a en el rango $11.4-105 \times 10^3$ g/mol obtenidos por Fetters y colaboradores (1993) está de acuerdo con las predicciones de su modelo (Milner y McLeish, 1997). Este modelo se basa principalmente en el concepto de deslizamiento de la rama dentro

de un ‘tubo’ que representa los entrelazamientos con otras cadenas, y en el efecto de ‘dilución dinámica’ que producen los segmentos de cadena con relajación rápida que se desenredan de la matriz en tiempos pequeños. Más recientemente, Pryke *et al.* (2002) encontraron que el comportamiento de estrellas de 3 ramas de 1,2-polibutadieno (hidrogenado y no-hidrogenado) con pesos moleculares de $10-80 \times 10^3$ g/mol también es correctamente predicho por el *modelo de Milner y McLeish*.

Por otro lado, Klein (1986) dedujo que las estrellas de 3 ramas deberían tener una viscosidad inferior a las de funcionalidad mayor o igual a 4, comparándolas al mismo peso molecular por rama, ya que los puntos de entrecruzamiento con funcionalidad 3 tienen una cierta capacidad de deslizarse dentro del ‘tubo’ asociado a una rama que no tienen los entrecruzamientos con funcionalidad 4 o mayor. Fetters *et al.* (1993), en un estudio basado en una serie de PIs en estrella confirmaron que las estrellas de 3 ramas tienen una viscosidad aproximadamente un 20% inferior a las estrellas de 4 o más ramas (y que el efecto de la cantidad de ramas se satura a funcionalidades mayores que cuatro). El mismo fenómeno fue reportado por Hadjichristidis y Roovers (1985) para estrellas de PB de 3 y 4 ramas. Fetters y colaboradores (1993) también ajustaron la ec. (4.3) a los numerosos datos experimentales de viscosidad de estrellas con un número de entrelazamientos por rama entre 1 y 25 y, utilizando un valor de $b = 1.5$, obtuvieron un valor de v' de 0.47. Hadjichristidis y Roovers (1985) obtuvieron $v' = 0.52$ utilizando un valor de 0.5 para b basándose en estrellas de PB de 3 y 4 ramas.

Respecto de la capacidad recuperable de estado estacionario, se esperan valores de J_e^0 más bajos para los polímeros ramificados de bajo peso molecular que para los polímeros lineales equivalentes, aumentando para pesos moleculares mayores. Experimentalmente se ha visto que el comportamiento de J_e^0 para estrellas de PS de 4 y 6 ramas está de acuerdo con las predicciones del *modelo de Rouse-Ham* (Graessley y Roovers, 1979; Graessley, 1982), esto es,

$$J_e^0 = 0.4 \frac{(15f-14)}{(3f-2)^2} \frac{M}{\rho RT} \quad (4.4)$$

donde f es el número de ramas por molécula y M el peso molecular. Rochefort y colaboradores (1979) encontraron que el valor de la capacidad recuperable de PBs en estrella de 3 y 4 ramas era, en promedio, un 50% menor al calculado por el *modelo de Rouse-Ham*, aunque cualitativamente las predicciones resultaron correctas. Hadjichristidis y Roovers (1985) y Carella *et al.* (1986) encontraron que las predicciones de este modelo también eran correctas al utilizarlo en

el análisis del comportamiento de estrellas de PB, HPB, PI y poliisopreno hidrogenado (HPI).

Respecto del módulo de *plateau*, ya no es válido usar la relación $G_N^0 = 3.56 G''_{\max}$ (ec. (2.44)) debido a que el máximo en el módulo de pérdida de las estrellas es menos pronunciado que el de los polímeros lineales y a que las contribuciones terminales se extienden hasta altas frecuencias. Sin embargo, observaciones experimentales han mostrado que, dentro de la mayor incertidumbre que plantea el hecho de que los polímeros ramificados poseen espectros de relajación más anchos que los lineales, en el caso de los polímeros ramificados el módulo de *plateau* permanece constante e igual al de los polímeros lineales. El efecto del punto de entrecruzamiento de las ramas de una estrella sobre el módulo de *plateau* debería ser más notorio en estrellas de ramas relativamente cortas (que participan en pocos entrelazamientos), sin embargo, la incertidumbre en la determinación del módulo resulta mayor a bajos pesos moleculares. Los datos existentes, no obstante, sugieren que el nivel de entrelazamientos y, consecuentemente, el peso molecular entre entrelazamientos, no cambian con el número de ramificaciones (Graessley y Roovers, 1979) y los autores trabajan bajo este criterio (Roovers, 1985; Hadjichristidis y Roovers, 1985; Levine y Milner, 1998; Adams *et al.*, 1996; Daniels *et al.*, 2001; Tezel y Leal, 2006).

Combinando las observaciones experimentales comentadas para el módulo de *plateau* y la capacidad recuperable de estado estacionario se deduce que el producto $G_N^0 J_e^0$ no permanece constante (como sucede en el caso de los polímeros lineales) sino que es proporcional al número de entrelazamientos por rama, de la forma:

$$G_N^0 J_e^0 = v' \frac{M_a}{M_e} \quad (4.5)$$

donde v' , M_a y M_e son los mismos parámetros ya definidos en la ec. (4.3) (Pearson y Helfand, 1984). Esta relación permitiría contar con un camino alternativo para el cálculo de la constante v' . Pearson y Helfand calcularon un valor de v' de aproximadamente 0.6 a partir del ajuste de la relación propuesta a datos de PI en estrella de 5 a 12 ramas con M_a entre 3 y 100×10^3 g/mol. Roovers (1985) encontró que el valor de v' de PBs y PSs en estrella de 4 ramas calculado a partir de la ec. (4.5) era de 0.66, mientras que el resultante de ec. (4.3) era de aproximadamente 0.5. De igual manera, Hadjichristidis y Roovers (1985) determinaron un valor de v' de 0.68 para PBEs de 3 y 4 ramas a partir de datos de $G_N^0 J_e^0$ y de 0.52 usando datos de η_0 .

Efecto de la Temperatura

Los estrellas de PB, PI y PS han demostrado tener una dependencia de sus propiedades reológicas con la temperatura similar a la de los polímeros lineales (Graessley y Roovers, 1979; Graessley, 1982; Fetters *et al.*, 1993; Milner y McLeish, 1998; Pryke *et al.*, 2002; Tezel y Leal, 2006). Sin embargo, trabajos basados en polímeros modelo hidrogenados, tales como HPI y HPB (~65 a ~92% 1,4), han mostrado que estos materiales no son termo-reológicamente simples como sus predecesores no-hidrogenados, por lo que no es posible construir curvas maestras a una temperatura de referencia en todo el rango de frecuencias (Raju *et al.*, 1979, Graessley, 1982; Carella *et al.*, 1986). Este comportamiento complejo también ha sido observado en polietilenos ramificados, pero no se ha observado en HPB obtenidos a partir de 1,2-polibutadieno de bajo contenido de grupos vinilos (Carella *et al.*, 1986, Pryke *et al.*, 2002; Pérez, 2003).

El espectro de relajación terminal de los polímeros modelo hidrogenados que presentan comportamiento termo-reológicamente complejo necesita corrimientos con la temperatura distintos a los de la zona de transición vítrea. En esta última zona, donde la relajación involucra movimientos pequeños comparados con la longitud de las ramas, el comportamiento se hace indistinguible del de los polímeros lineales. En la zona terminal, sin embargo, los corrimientos se incrementan, conforme lo hacen las distancias de cadenas involucradas, eventualmente alcanzando un máximo para la relajación de la cadena completa. Así, por ejemplo, estrellas de HPB basadas en PB con 8% de vinilos con $M_a = 30,000$ g/mol presenta una energía de activación a bajas frecuencias de ~15 kcal cuando la energía de activación del material lineal es ~7 kcal. Es más, la energía de activación correspondiente a la relajación terminal resulta proporcional a la longitud de la rama de la estrella. Por lo tanto, el alejamiento respecto del principio de superposición tiempo-temperatura no sólo tiene que ver con la microestructura química del polímero sino también con la concentración de puntos de entrecruzamiento en el sistema (es decir, del largo de las ramas). Por otra parte, cabe mencionar que en el caso de estos materiales hidrogenados, los factores de corrimiento a_T a bajas frecuencias responden a procesos activados térmicamente del tipo Arrhenius. Entonces, se puede describir el comportamiento en esta región con:

$$(a_T)_L \propto e^{E^*/RT} \quad \text{y} \quad (a_T)_E \propto e^{(E^* + E^\ddagger)/RT} \quad (4.6)$$

donde E^* representa la energía de activación de la especie lineal y E^\ddagger la energía en exceso de la especie ramificada. Por lo tanto, considerando además que el corrimiento en exceso que debe efectuarse en los datos reológicos de las estrellas con respecto al polímero lineal resulta propor-

cional a la cantidad de entrelazamientos por rama, se puede proponer (Graessley, 1982):

$$\begin{aligned} \log [(a_T)_S / (a_T)_L] &\propto E^* / RT \\ E^* &= \Lambda (M_a / M_e) \end{aligned} \quad (4.7)$$

donde Λ es la constante de proporcionalidad que depende de las especies químicas involucradas.

Graessley (1982) postuló dos teorías que podrían explicar el fenómeno observado. Una se basa en que considerar la dependencia de la distancia entre entrelazamientos con la temperatura al considerar la dependencia de C_∞ con ésta (ver ec. (4.2)). Como C_∞ depende de la especie y puede variar con T , esto explicaría una dependencia con la naturaleza química del material, aunque el cambio que se podría esperar en C_∞ con T no justifica los grandes valores de energía de activación medidos. La otra teoría se basa en considerar que el movimiento de retracción de las ramas de una estrella puede pasar a través de estados de transición mucho más compactos que las configuraciones cercanas a las promedio (porque la rama está ‘anclada’ en un extremo). Esto dependerá del largo de las ramas. Por otro lado, estas conformaciones más compactas deben necesariamente contener más estados “*gauche*” y, por lo tanto, menos estados trans que una configuración promedio. Las configuraciones *gauche* pueden tener igual o mayor energía asociada que las trans, según la microestructura química del material, lo que daría lugar a estados transitorios de las moléculas en las que estas estarían en estados de mayor energía. Esto se traduciría en mayores energías de activación para los procesos de relajación más lentos en el caso de materiales en los que las configuraciones *gauche* tiene mayor energía asociada que las trans. Y esto también justificaría la dependencia del alejamiento de la superposición tiempo-temperatura con el largo de las ramas. Según Graessley, entonces, la energía extra E^* debe tener una correspondencia con la dependencia de las dimensiones de cadena con la temperatura, $d\langle R^2 \rangle / dT = dC_\infty / dT$ (Flory, 1969) de manera que las conformaciones más compactas tendrían mayor energía. La existencia de ramas largas aumentaría, entonces, la energía de activación en aquellas especies con dC_∞ / dT negativa. Levine y Milner (1998) propusieron un modelo que considera cada rama anclada en un extremo y que puede deslizarse por un tubo con restricciones. Ellos agregaron la suposición de que hay un costo energético asociado a que una rama se vuelva a deslizar por un dado camino una vez que se ha replegado. El mismo modelo predice el comportamiento termoreológicamente simple de moléculas lineales y puede predecir distintos niveles de complejidad en moléculas ramificadas dependiendo de la penalización energética que involucra el movimiento de retracción-deslizamiento (que ellos denominan “*hairpin turns*”) para

una dada especie. Los principios involucrados en el modelo son equivalentes a los de Graessley (1982).

Si las estrellas relajan por retracción de sus ramificaciones como sugiere la teoría del tubo, los estados de transición tendrán mayor energía cuando el coeficiente térmico κ sea negativo, esto es, cuando el tamaño del ovillo sea menor con el aumento de la temperatura. Los valores medidos o estimados de $\kappa = d \ln \langle R^2 \rangle / dT = d \ln C_{\infty} / dT$ indican, por ejemplo, que el polietileno, los copolímeros etileno-propileno y el PB lineal con 99% vinilos tienen valores de κ negativos y más bien grandes ($\kappa \leq -1.0 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), que el κ de los copolímeros de etileno con al menos 30-40% 1-buteno también sería grande y negativo, que el poli(1-buteno) tiene un coeficiente positivo de $\sim 0.5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, y que el PB lineal con 8% vinilos y el PI lineal tendrían coeficientes más bien bajos, de $0.3-0.4 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Graessley, 1982; Carella *et al.*, 1986). Carella y colaboradores (1986) analizaron el comportamiento térmico de polímeros en estrella basados en PI, HPI, y PB y HPB de distintas microestructuras. Ellos encontraron que, para estrellas de PB con hasta 80% de vinilos hidrogenados, de HPI, y de PB con más de 25% de vinilos, efectivamente el corrimiento con la temperatura en exceso de las estrellas con respecto a los lineales es un proceso del tipo Arrhenius, con valores de Λ de ~ 0.15 a ~ 0.3 kcal dependiendo de la microestructura, coincidente con los valores de κ negativos y grandes esperados ($\kappa \leq -1.0 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Las estrellas de PI y de PB con 99% vinilos hidrogenado, que tendrían κ positivo y relativamente bajo, tienen valores de $\Lambda \approx 0$, y las estrellas de PB con 8% vinilos, también con κ positivo relativamente bajo, tienen un Λ de ~ 0.1 . Como se puede ver, los valores obtenidos en dicho trabajo indican que entre ambos tipos de coeficientes existe una cierta correspondencia pero no una clara tendencia con la microestructura.

4.2.2 Resultados experimentales

Las mediciones viscoelásticas lineales de los PBEs se realizaron bajo las mismas condiciones de trabajo y dentro de los mismos rangos de temperatura y frecuencia que para los PBLs ya comentados en la Sección 4.1. Las deformaciones utilizadas se seleccionaron nuevamente de manera de asegurar que la respuesta del material fuera lineal con la deformación

a) Efecto de la temperatura

Los módulos de almacenamiento (Fig. 4.9) y de pérdida (Fig. 4.10) de los PBEs medidos

a las distintas temperaturas se desplazaron a la temperatura de referencia de 27°C, la misma utilizada en los materiales lineales. Usando el mismo procedimiento que para los PBLs se determinaron los factores de corrimiento a_T y b_T que permitieron obtener las curvas maestras dinámicas. Como se puede observar en las figuras, los módulos se superponen correctamente

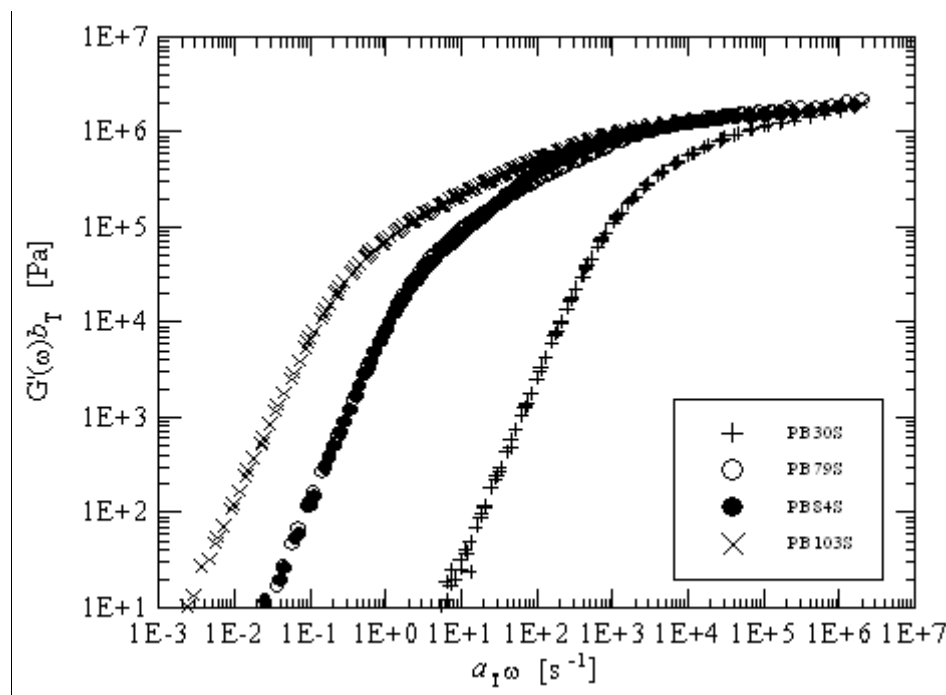


Figura 4.9 - Módulo elástico de los PBEs a $T_0 = 27^\circ\text{C}$.

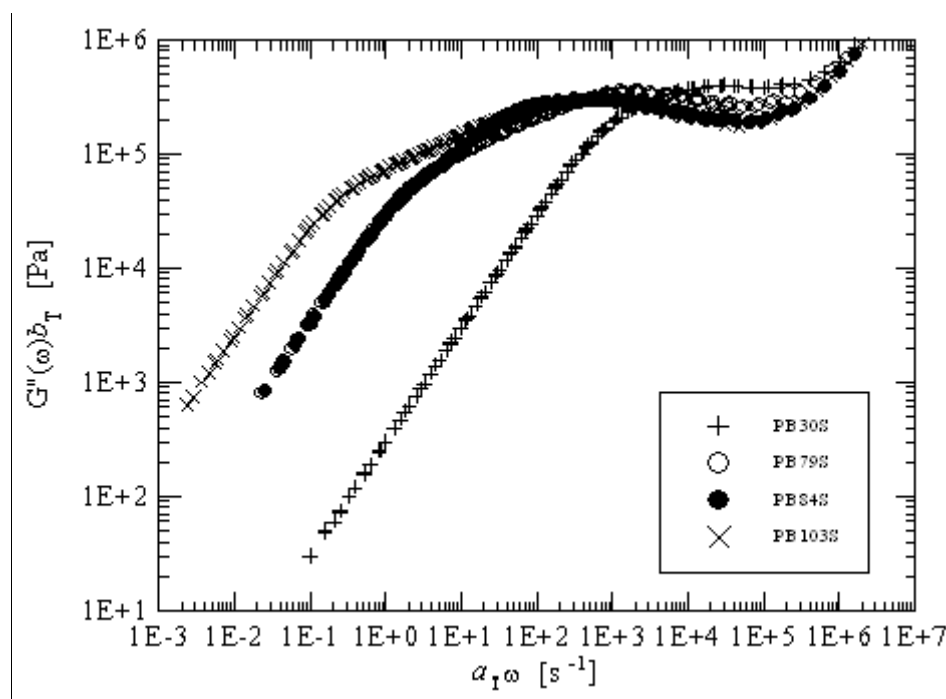


Figura 4.10 - Módulo viscoso de los PBEs a $T_0 = 27^\circ\text{C}$.

en todo el rango de frecuencia cubierto experimentalmente. Esto significa que los PBEs también son polímeros termo-reológicamente simples. Esta conclusión también fue corroborada dibujando las curvas maestras de la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta = G''/G'$) que, al abarcar un rango de valores más pequeños que los módulos dinámicos, resulta más sensible a la temperatura y permite determinar con más seguridad si un material es termo-reológicamente simple o no (Villar *et al.*, 2001). En todos los materiales en estrella analizados se observa una excelente superposición de los datos de $\tan \delta$ obtenidos a las distintas temperaturas.

Al igual que con los PBLs, la dependencia con la temperatura del factor a_T de los PBEs en el rango de temperaturas cubierto, no es del tipo Arrhenius (ver Fig. 4.3) sino WLF. La Fig. 4.11 muestra los factores de corrimiento determinados al generar las curvas maestras y los ajustes del modelo WLF (ec. (2.36)). Los valores de los coeficientes C_1 y C_2 resultantes se listan en la Tabla 4.6. Los coeficientes obtenidos no son idénticos a los de los materiales lineales y en promedio resultan algo más altos que los de los PBLs. Más aún, si se comparan los factores de corrimiento de cada PBE con los de su precursor lineal, se puede ver que las diferencias entre los valores son tales que implican una dependencia un poco más importante de los factores a_T con la temperatura en los PBE que en los PBL.

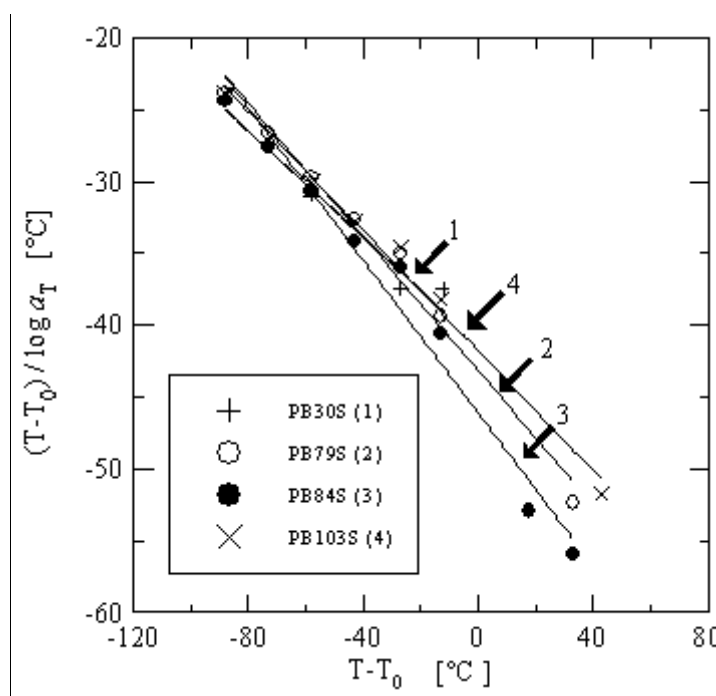


Figura 4.11 - Factores de corrimiento a_T de los PBEs. $T_0 = 27^\circ\text{C}$. Líneas llenas: ajustes WLF.

Para analizar las diferencias en los comportamientos termo-reológicos de los materiales lineales y en estrella (dado por los distintos valores de a_T) se calcularon las energías en exceso, es decir, las energías de activación correspondientes al comportamiento tipo Arrhenius de los cocientes de los factores de corrimiento de los polímeros en estrella y sus predecesores lineales (ver ec. (4.7)). En la Fig. 4.12 se muestran los factores a_T de los cuatro PBE y sus precur-

Tabla 4.6 - Coeficientes de la ecuación WLF obtenidos por ajuste de los factores de corrimiento a_T de los PBEs.

Material	C_1	C_2 [K]
PB30S	4.63	201.0
PB79S	4.30	185.4
PB84S	3.93	178.7
PB103S	4.79	200.4

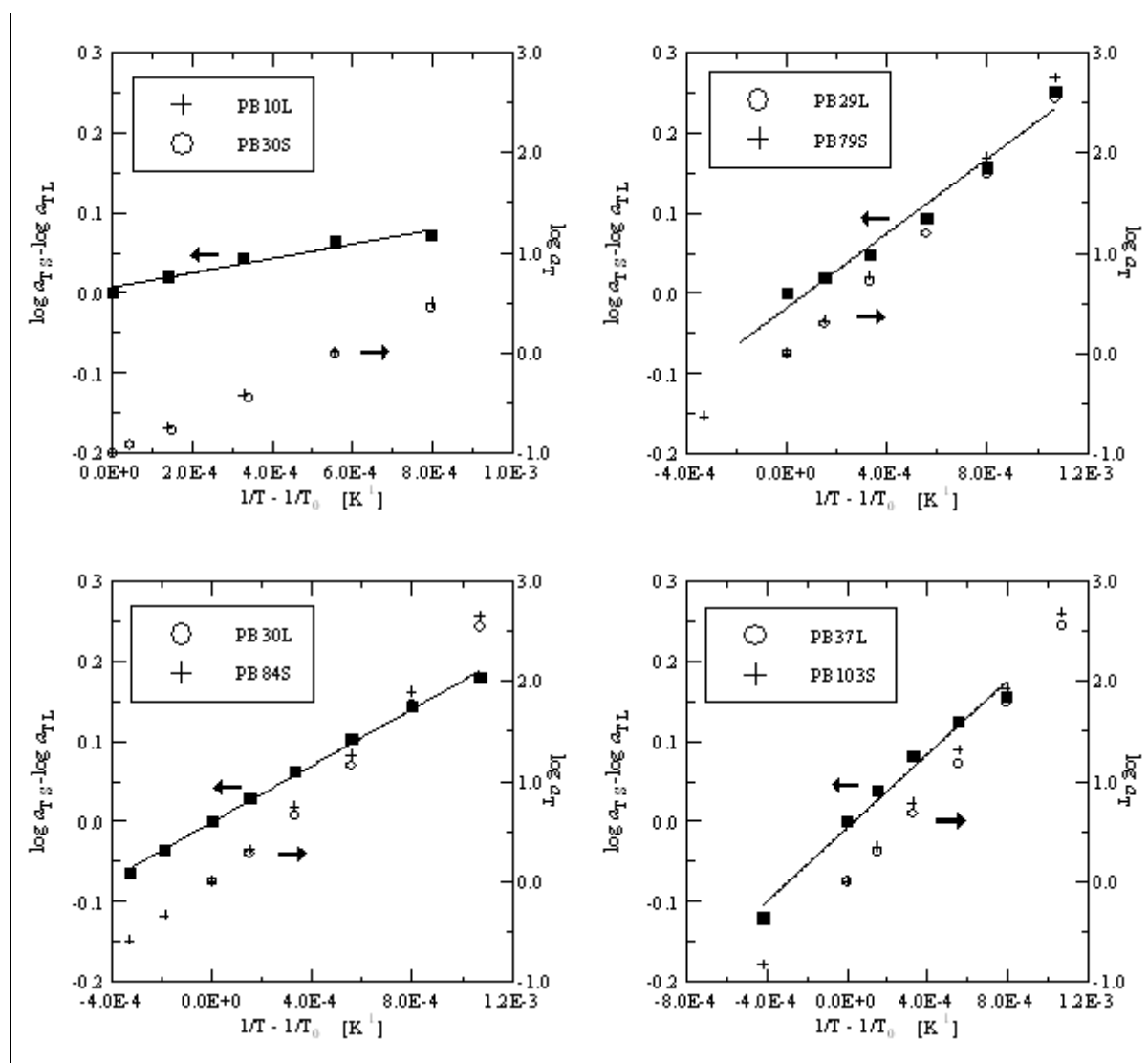


Figura 4.12 - Factores de corrimientos a_T de los PBEs y sus precursores lineales. Los símbolos llenos corresponden al cociente de estos valores y la línea llena al ajuste de estos valores con el modelo de Arrhenius.

sires lineales juntamente con los valores de los cocientes $(a_T)_E/(a_T)_L$. Como se puede observar de la figura, el cociente de los factores de corrimiento presenta en todos los casos un comportamiento exponencial con T^{-1} que permite calcular las energías en exceso. Sólo en el caso de PB79S, que por otra parte es el material que presenta mayor cantidad de material lineal remanente y mayor diferencia entre el M_w medido y el teórico, hay una leve curvatura en los datos en el gráfico logarítmico. El ajuste de los datos de estos cocientes a un modelo tipo Arrhenius permitió el cálculo de las energías de activación extra asociadas a la estructura ramificada, E^* , que se listan en la Tabla 4.7 juntamente con la cantidad de entrelazamientos por rama (M_a/M_e donde $M_e = 1850$ g/mol) usados para el cálculo de los coeficientes de activación Λ . El ajuste de los datos con las energías de activación listadas se muestra en la Fig. 4.12 con líneas llenas.

Tabla 4.7 - Energías de activación en exceso asociadas al efecto de la temperatura sobre el comportamiento de los PBEs con respecto a los polímeros lineales, número estimado de entrelazamientos por rama, y coeficientes de activación determinados a partir de la ec. (4.7) y de la Fig. 4.12

Material	E^*/R (K ⁻¹)	M_a/M_e	Λ (kcal)
PB30S	130	5.4	0.05
PB79S	530	14.3	0.07
PB84S	400	15.2	0.05
PB103S	550	18.6	0.06

Los coeficientes Λ obtenidos tienen valores cercanos a 0.06 kcal, algo menor al valor de 0.11 kcal reportado por Carella y colaboradores para un PBE de tres ramas (con 8% de vinilos, $M_a = 26,000$ g/mol y $M_e = 2030$ g/mol). Esta diferencia podría deberse a la subestimación del valor de M_e y a un efecto de dilución del material lineal remanente en los PBE (ver Tabla 3.5) como plantean Adams y colaboradores (1996).

La dependencia del factor b_T con la temperatura para los PBEs se muestra en la Fig. 4.13. Al igual que con los factores a_T , la dependencia de factor de corrimiento de las tensiones b_T con la temperatura es algo más pronunciada (pendientes de rectas de b_T en función de $1/T$ más altas) para las estrellas que para los polímeros lineales, como se puede apreciar por comparación de los datos de las Fig. 4.5 y 4.13. Nuevamente, el *modelo de Rouse* es el que mejor predice los datos experimentales dentro de los modelos aquí analizados, aunque en este caso es el *modelo de Rouse* simplificado (que no tiene en cuenta la variación de la densidad con la temperatura) el que

predice mejor los coeficientes b_T (ver Fig. 4.13)

Si bien todos los PBEs analizados demostraron ser termo-reológicamente simples, el hecho que los coeficientes de corrimiento con la temperatura a_T y b_T no sean exactamente igual a los de los polímeros lineales es una clara indicación de que la estructura en estrella afecta a la relajación dinámica poniendo restricciones al movimiento de las ramas.

Estas restricciones se deben a la probabilidad que tienen las ramas de asumir conformaciones más compactas que las estructuras lineales equivalentes, lo que estaría asociado a tiempos de relajación grandes con dependencia tipo Arrhenius con la temperatura.

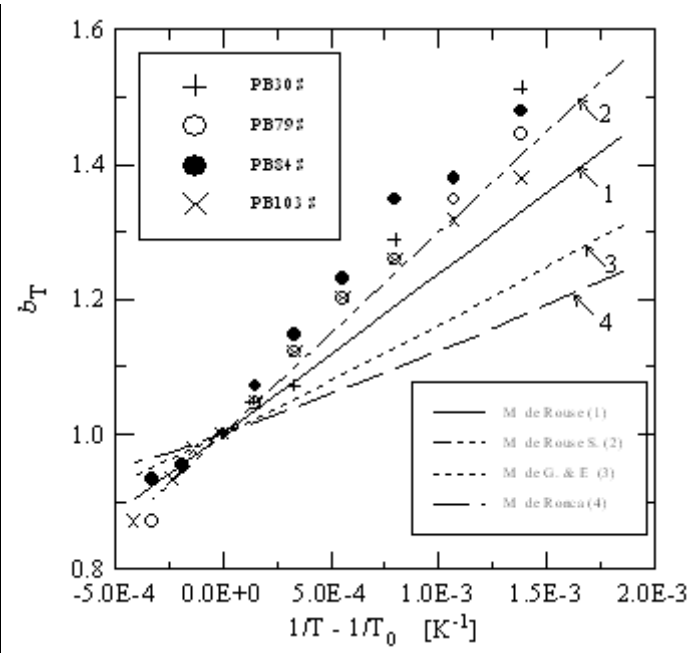


Figura 4.13 - Factores de corrimiento b_T de los PB en estrella. $T_0 = 27^\circ\text{C}$.

b) Determinación de parámetros dinámicos

A partir de las curvas maestras de los módulos dinámicos de los PBEs (Figs. 4.9 y 4.10) se determinaron los parámetros viscoelásticos lineales que se listan en la Tabla 4.8 y los tiempos de relajación λ_c y λ_R que se listan en la Tablas 4.9.

Tabla 4.8 - Parámetros de los PBEs determinados a partir de las mediciones viscoelásticas lineales presentadas en las Figs. 4.9 y 4.10 ($T_0 = 27^\circ\text{C}$)

Material	η_0 [Pa·s]	λ_0 [s]	$J_e^0 \times 10^6$ [Pa ⁻¹]	$G''_{\max} \times 10^{-5}$ [Pa]	$G_N^0(\text{área}) \times 10^{-6}$ [Pa] ec. (2.43)	$G_N^0 \times 10^{-6}$ [Pa] ec. (2.44)
PB30S	2.96×10^2	9.9×10^{-4}	3.34	3.90	1.51	1.38
PB79S	3.35×10^4	3.2×10^{-1}	9.55	3.53	1.57	1.26
PB84S	3.14×10^4	3.3×10^{-1}	10.5	3.39	1.29	1.21
PB103S	2.50×10^5	$\sim 2.8 \times 10^0$	~ 11.2	2.91	1.44	1.04

Tabla 4.9 - Tiempos de relajación terminal ($\lambda_c = 1/\omega_c$) y de Rouse ($\lambda_R = \lambda_c / 3(M_w/M_c)$) calculados a partir de las mediciones viscoelásticas lineales de las Figs. 4.9 y 4.10 y con $M_c = 1850$ g/mol

Material	λ_c [s]	λ_R [s]
PB30S	3.2×10^{-4}	6.6×10^{-6}
PB79S	8.3×10^{-2}	6.5×10^{-4}
PB84S	2.9×10^{-2}	2.1×10^{-4}
PB103S	1.1×10^0	6.3×10^{-3}

La viscosidad a velocidad de corte nula se grafica en la Fig. 4.14 juntamente con la de los polímeros lineales. Claramente se puede apreciar que la viscosidad de los materiales ramificados aumenta más rápidamente con el peso molecular que la de los lineales y que su dependencia es más pronunciada que una función potencial. Los datos de η_0 de los PBEs se presentan en función de $2M_a$, que sería al peso molecular del polímero lineal ‘con una rama’ o, lo que es lo mismo, el mayor polímero lineal ‘con ramas’ que se puede considerar en una estrella, independiente del número de ramificaciones). La posición relativa de los puntos sería prácticamente la misma si se los graficara en función del M_w medido (y la misma, pero corrida un factor de 3/2, si se usara el M_w estimado a partir de los precursores lineales). Sin embargo, si los datos se presentan de acuerdo al comportamiento descrito por la ecuación de Pearson y Helfand (ec. (4.3)), es decir, graficando el $\log [\eta_0 (M_a/M_c)^{-b}]$ en función de M_a/M_c , se observa que ajustan muy bien a una recta (ver Fig. 4.15), cuya pendiente es v' . En la Fig. 4.15 se muestra con línea llena el ajuste obtenido usando $b = 0.5$, lo que resulta en $v' = 0.46$. Este resultado es cercano pero algo menor al valor de 0.52 determinado por Hadjichristidis y Roovers (1985) para PBEs de tres y cuatro ramas, como ya se comentara en la Sección 4.2.1. Un motivo para esta diferencia puede ser la posible subestimación de M_c (lo que también es sugerido por los valores de los coeficientes de activación, tal como se comentara en la Sección anterior). Por ejemplo, un M_c de 2000 g/mol, en lugar de 1850 g/mol, llevaría a un valor de v' de 0.50.

Al igual que en los PBLs, el módulo de *plateau* se calculó en forma indirecta, mediante la integración numérica del espectro terminal del módulo viscoso, ec. (2.43), y usando el valor de G''_{\max} , ec. (2.44). En el primer caso se restó la contribución vítrea correspondiente a las frecuencias altas, determinada a partir de los polímeros lineales (Graessley y Roovers, 1979; Hadjichristidis y Roovers, 1985). En la Fig. 4.16 se muestra el módulo de pérdida redu-

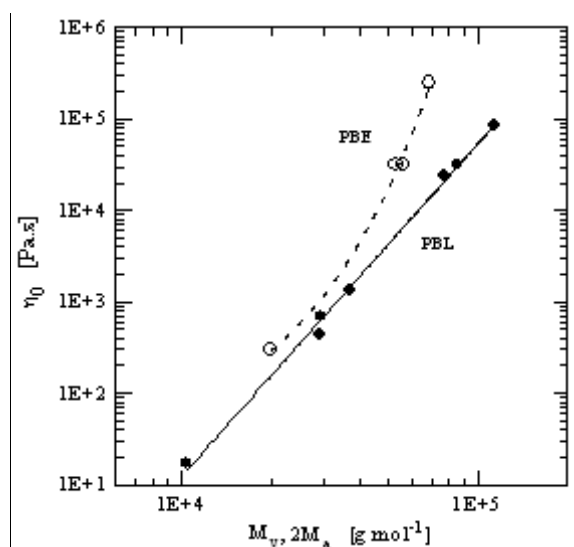


Figura 4.14 - Viscosidad a velocidad de corte nulo de los PBEs (○) en función del peso molecular de dos de sus ramas ($2M_a$) y de los PBLs (●) en función de M_v

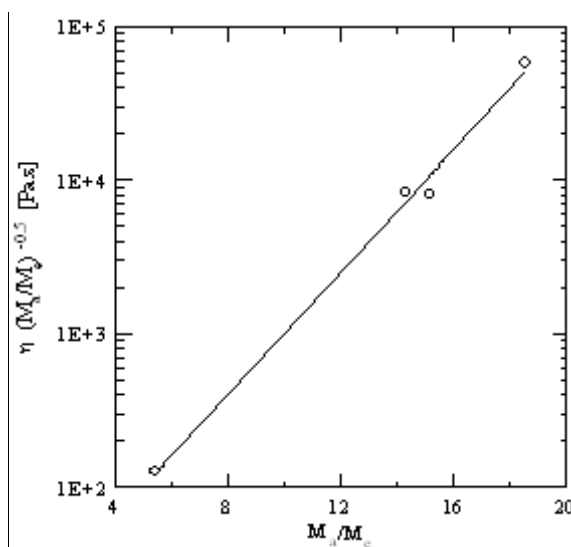


Figura 4.15 - Producto de la viscosidad a velocidad de corte nulo de los PBEs y $(M_a/M_e)^{-0.5}$ en función del número de entrelazamientos por rama (M_a/M_e). La pendiente de la recta de ajuste, v' , es de 0.46.

cido G''/G''_{max} , de los PBEs en función de la frecuencia reducida, ω/ω_{max} . En contraposición con los polímeros lineales (ver Fig. 4.7), no se observa superposición de las curvas reducidas en la zona terminal cuando los datos se grafican de esta manera. Los valores de los módulos de *plateau* determinados por integración de las curvas de $G''(\omega)$ resultan algo mayores (hasta un

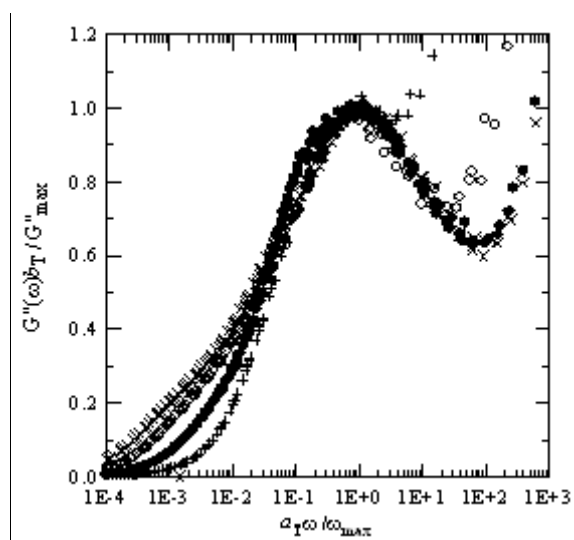


Figura 4.16 - Módulo de pérdida reducido de los PBEs en función de frecuencia reducida a $T_0 = 27^\circ\text{C}$. Los símbolos corresponden a las Figs. 4.9 y 4.10.

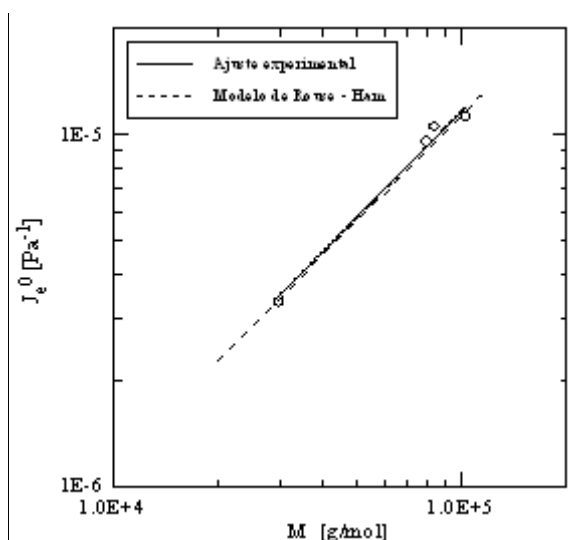


Figura 4.17 - Capacidad recuperable de estado estacionario a $T_0 = 27^\circ\text{C}$ de los PBEs en función del peso molecular.

18%), dependiendo del material, que el valor esperado, de $\sim 1.33 \times 10^6$ Pa, obtenido a partir de los polímeros lineales. El valor promedio para los PBEs es de 1.45×10^6 Pa, un 10% por encima del promedio de los lineales. Como se comentara anteriormente, mayormente los resultados de la literatura indican que el G_N^0 es independiente de la arquitectura molecular del PB (Graessley y Roovers, 1979; Hadjichristidis y Roovers, 1985) por lo que esta discrepancia no debería existir. De todas maneras, estos trabajos coinciden en el hecho de que el módulo de *plateau* se puede determinar más fácilmente y con mayor precisión en polímeros lineales que en estrellas principalmente porque el espectro de relajación terminal de los materiales ramificados es más ancho y se extiende más hacia la zona vítrea. Además, los PBEs de este trabajo no tienen pesos moleculares muy altos, de hecho el máximo número de entrelazamientos promedio del que participa una rama es ~ 19 (en el PB103S) que es un número bajo. Sin embargo, es interesante destacar que tanto la integración de las curvas de G'' como el comienzo de la región del *plateau* en las curvas de G' indican valores altos pero similares de G_N^0 , por lo que no queda claro si es sólo un tema del método de cálculo. Cabe mencionar que los ensayos reológicos fueron realizados repetida y cuidadosamente para asegurar la calidad de las mediciones realizadas, pero la discrepancia no fue eliminada. Sin embargo, cuando se usa la ec. (2.44) y el módulo de *plateau* se calcula a partir del valor de G''_{\max} , el resultado es $G_N^0 = 1.22 \pm 0.14 \times 10^6$ Pa, que resulta similar al de los PBLs.

La capacidad recuperable de estado estacionario de los PBEs, la cual se calculó juntamente con el tiempo de relajación terminal a partir de las ecs. (2.20), (2.24) y (2.25) se muestra en la Fig. 4.17 en función del peso molecular de los materiales. En la misma figura se representa con línea punteada la predicción del *modelo de Rouse-Ham* (ec. (4.4)) y con línea llena el resultado del ajuste de los datos experimentales a un modelo lineal ($J_e^0 = A M$). El *modelo de Rouse-Ham* predice una dependencia lineal de J_e^0 con el peso molecular, con un factor $(2/5[(15f-14)/(3f-2)^2]/\rho RT)$ que para las estrellas de tres ramas es igual a 1.134×10^{-10} (con $\rho = 895 \text{ g/cm}^3$). El ajuste de los datos produce un factor $A = 1.164 \times 10^{-10}$. A pesar de la simpleza del modelo, teniendo en cuenta que no hay una dependencia con la estructura química del polímero, el acuerdo entre el ajuste de los datos experimentales y las predicciones teóricas es muy bueno.

c) *Efecto de la presencia de polímero lineal sobre las propiedades dinámicas de los PBEs*

De acuerdo a los resultados comentados en el Capítulo III, es de esperar que la presencia de cantidades apreciables del polímero precursor lineal en los PBEs tenga un efecto importante

en las propiedades dinámicas medidas y en los parámetros calculados a partir de ellas. El material lineal es el PBL remanente que no llegó a reaccionar con el agente de entrecruzamiento, ya sea por defecto de este o por impedimento a la movilidad de los reactivos en un medio de alta viscosidad, con concentraciones de extremos de cadenas muy bajas. Con el objetivo de cuantificar el efecto de la presencia de los polímeros lineales en las propiedades reológicas de los PBEs se realizaron mezclas del material en estrella PB79S con su polímero lineal precursor PB29L. Para ello, se prepararon soluciones diluidas del PBE en ciclo-hexano, a las cuales se les agregaron cantidades precisas del PBL. Las soluciones, luego de ser agitadas vigorosamente por un tiempo prolongado, se precipitaron en metanol frío, usando Santonox como antioxidante. De esta forma se prepararon mezclas con 5.0 y 10.0% en peso de PB29L que, sumado al ~15% de material lineal remanente en el PB79S (ver Cap. III) permitiría contar con tres mezclas que contendrían un contenido teórico de 15, 19.1 y 22.7% respectivamente. Las dos mezclas nuevas se identifican PB79S19%L y PB79S23%L atendiendo a la cantidad de polímero lineal que poseen.

Las mezclas fueron caracterizadas mediante GPC, de manera de tener una medición experimental del contenido total de polímero lineal. Para ello, se siguió el mismo procedimiento con el que se estimó la cantidad de material lineal en los PBEs y que se comentara en la Sección 3.5.3. Las áreas debajo de los cromatogramas fueron ajustados como la suma de dos distribuciones gaussianas, una correspondiente a los altos pesos moleculares (estrellas), con parámetros totalmente libres, y otra correspondiente a bajos pesos moleculares (polímero lineal), con parámetros fijados a partir del ajuste del cromatograma del polímero lineal precursor usando también una curva gaussiana y dejando libre únicamente su altura. Las composiciones de las mezclas determinadas de esta manera resultaron en $19\pm 1\%$ y $24\pm 1\%$ para las mezclas PB79S19%L y PB79S23%L respectivamente, en muy buen acuerdo con los valores teóricos.

La Fig. 4.18 muestra las curvas maestras de los módulos dinámicos de los tres materiales determinados a temperaturas entre -48 y 27°C bajo las mismas condiciones que el resto de los polímeros. Las mezclas también tienen comportamiento termo-reológicamente simple y los factores de corrimiento a_T calculados presentan una dependencia con la temperatura del tipo WLF (ver Fig. 4.19). Las constantes C_1 y C_2 obtenidas del ajuste se listan en la Tabla 4.10. Estas constantes presentan variaciones relativamente importantes respecto de las del PB79S seguramente debido al menor rango de temperaturas cubierto en estos ensayos. Sin embargo, si se comparan los factores de corrimiento a_T de las mezclas con los del PBL precursor, tal como se hizo en la Sección 4.2.2.a y en la Fig. 4.12, se observa que el cociente de factores de

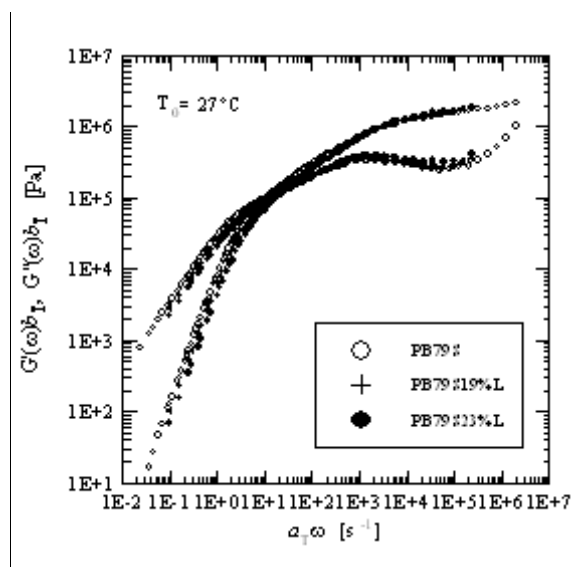


Figura 4.18 - Curvas maestras de los módulos dinámicos del polímero PB79S y de las mezclas obtenidas a partir de él. $T_0 = 27^\circ\text{C}$.

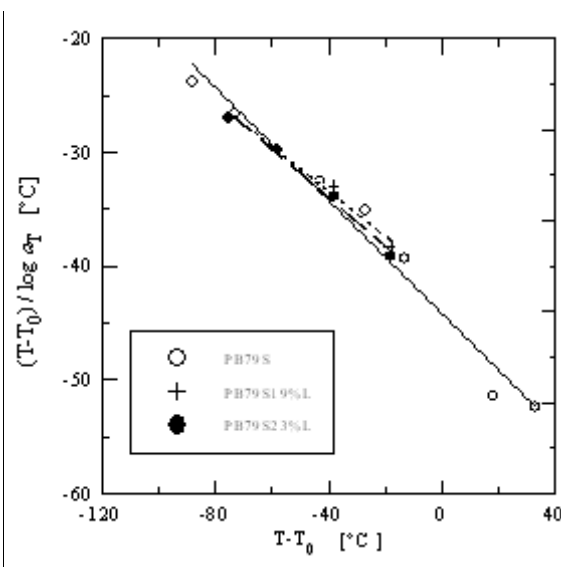


Figura 4.19 - Factores de corrimiento a_T de los polímeros de la Fig. 4.18. Ajustes WLF: línea llena (PB79S), línea de trazos cortos (PB79S19%L) y línea de trazos largos (PB79S23%L).

corrimiento tiene un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura y se cumple la ec. (4.7). El valor del coeficiente Λ de las mezclas es menor que para las estrellas puras, lo que podría deberse al rango de temperaturas cubierto (ver Fig. 4.19) y a un efecto de dilución provocado por la presencia de mayor cantidad de polímero lineal (Λ debe tender a cero cuando la cantidad de polímero lineal aumenta). Los valores de energía de activación extra y coeficiente Λ de cada mezcla se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 - Energías de activación en exceso asociadas al efecto de la temperatura sobre el comportamiento del PB79S y las mezclas con PB29L, y coeficientes de activación determinados a partir de la ec. (4.7).

Material	C_1	C_2 [K]	E^*/R [K^{-1}]	Λ [kcal]
PB79S	4.3	185.4	530	0.07
PB79S19%L	5.07	209.5	157	0.02
PB79S23%L	4.68	199.2	157	0.02
PB29L	4.31	196.8	---	---

En la Fig. 4.18 se puede observar el efecto que tiene el agregado de una mayor cantidad de PBL precursor (de menor peso molecular) sobre los módulos dinámicos del PBE. La

disminución que sufren los módulos resulta más notable en la región terminal, donde las propiedades dinámicas dependen fuertemente tanto del peso molecular como de la distribución de pesos moleculares. El agregado de polímero lineal precursor al polímero en estrella produce la dilución de este material y afecta principalmente el modo de relajación del PBE (Roovers, 1987). Los parámetros correspondientes a las propiedades de la zona terminal y de transición de las mezclas se presentan en la Tabla 4.11 relativos al PBE y el PBL precursor.

Tabla 4.11 - Parámetros de las mezclas de un PBE y su precursor determinados a partir de las mediciones viscoelásticas lineales ($T_0 = 27^\circ\text{C}$).

Material	η_0 [Pa·s]	J_e^0 [Pa ⁻¹]	ω_{\max} [s ⁻¹]	G''_{\max}
PB79S	3.35×10^4	9.6×10^{-6}	1200	3.5×10^5
PB79S19%L	2.63×10^4	9.65×10^{-6}	1410	3.7×10^5
PB79S23%L	2.10×10^4	9.44×10^{-6}	1410	4.0×10^5
PB29L	4.40×10^2	1.90×10^{-6}	2000	3.5×10^5

La viscosidad a velocidad de corte nula se presenta, además, en la Fig. 4.20, donde se observa que η_0 varía exponencialmente con la fracción de polímero lineal. Esto corresponde a decir que el sistema se ajusta a la Regla de Mezclado Logarítmica (RML), esto es:

$$\ln \eta_M = \omega_L \ln \eta_L + \omega_S \ln \eta_S \quad (4.8)$$

donde los subíndices M , L y S son indicativos de la mezcla, el polímero lineal y el polímero en estrella respectivamente (Utracki, 1990). El ajuste de los datos de η_0 del PBL, el PBE y las dos mezclas a la ec. (4.8), permite extrapolar la curva a concentración cero de PBL y calcular el valor de la viscosidad a velocidad de corte nula del material en estrella ‘puro’ (ver línea punteada en Fig. 4.20), el cual resulta de 7.2×10^4 Pa.s.

Struglinsky y colaboradores (1988) estudiaron el comportamiento viscoelástico lineal de mezclas de PB lineales y en estrella de distintos pesos moleculares, variando en cada caso la concentración del polímero lineal. Para todas las series estudiadas, excepto una, la viscosidad de la mezcla resultó bien descrita por la Regla de Mezclado Logarítmica (ec. (4.8)), aún en el caso de una mezcla de PB en estrella de distintos pesos moleculares). La serie que mostró una pequeña desviación positiva respecto de la RML fue aquella en la que la viscosidad del PBL y el PBE eran prácticamente las mismas. Aún así, los autores dedujeron que, como primera

aproximación, la ec. (4.8) es válida (ver también Park y Larson, 2003).

Asumiendo que las demás mezclas de PBE y PBL también obedecen la RML es posible, entonces, calcular la viscosidad a velocidad de corte nula de las estrellas ‘puras’ en los PBEs si se conoce la viscosidad del polímero lineal precursor y la concentración remanente del mismo en cada PBE. Siendo este el caso, en la Tabla 4.12 se listan los valores de η_0 de los PBE ‘puros’ calculadas con las concentraciones de PBL determinadas a partir de los cromatogramas. Como se puede observar, las diferencias respecto de las viscosidades medidas son importantes.

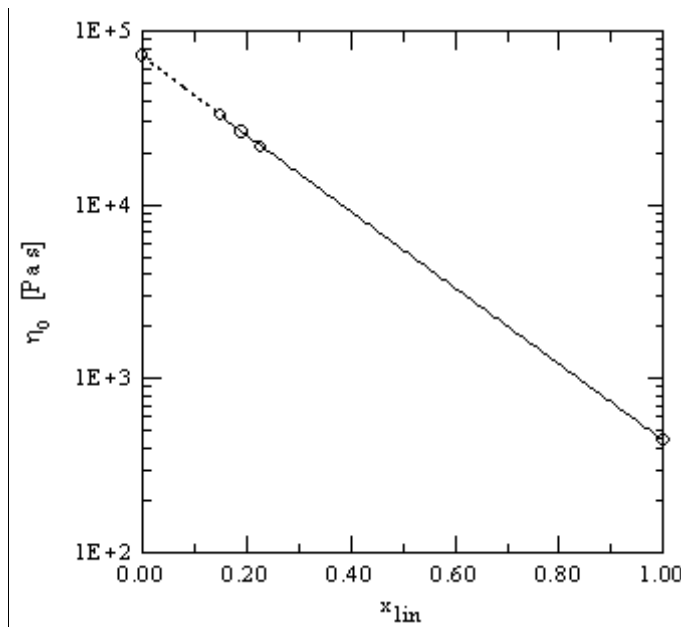


Figura 4.20 - Viscosidad a velocidad de corte nula del PB79S y las mezclas con PB29L, en función de la concentración de éste último. Línea punteada: extrapolación según la RML, ec. (4.8).

Tabla 4.12 - Viscosidad a velocidad de corte nula de los PBE ‘puros’ obtenidas a partir de ec. (4.8) en función del porcentaje de polímero lineal remanente estimado a partir de medidas de GPC (ver Tabla 3.5).

Material	x_{lin} (GPC)	η_0 medido [Pa·s]	η_0 corregido [Pa·s]
PB30S	6	2.96×10^2	4.11×10^2
PB79S	15	3.35×10^4	7.20×10^4
PB84S	8	3.14×10^4	4.38×10^4
PB103S	11	2.50×10^5	4.77×10^5

Si se consideran estos valores extrapolados de la viscosidad a velocidad de corte nula de los PBEs para analizar la dependencia con el peso molecular, se obtiene un comportamiento equivalente al descrito en la ec. (4.3) e ilustrado en la Fig. 4.15, pero con una pendiente (valor de v' en la ec. (4.3)) de 0.48 en lugar de 0.46. Este escaso aumento muestra que la presencia de pequeñas cantidades de PBL precursor en las estrellas, si bien afecta los valores de la viscosidad medida, no afecta en forma muy apreciable la dependencia de las propiedades viscométricas con

sus parámetros moleculares. Es interesante destacar que si se considera un valor de 2000 en lugar de 1850 g/mol para M_c como se hizo en la Sección anterior, v' pasa a valer 0.52 coincidiendo con el valor reportado por Hadjichristidis y Roovers (1985).

El comportamiento de la capacidad recuperable de estado estacionario de las estrellas puras, en cambio, es más difícil de predecir. Hadjichristidis y Roovers (1985) muestran que la mezcla de estrellas de tres y cuatro ramas no afecta el valor de J_e^0 , confirmando la validez del *modelo de Rouse-Ham* (ec. (4.4)) en cuanto a que J_e^0 depende fuertemente del largo de las ramas y sólo débilmente del grado de ramificación. Esta última dependencia queda dada por el término $(15f-14)/(3f-2)$ que, para el caso de estrellas de 3 y 4 ramas, predice una relación muy pequeña, de 1.04. En el mismo trabajo se estudió una mezcla de un PBE con un polímero lineal de peso molecular correspondiente a $2M_a$, encontrando que no se afecta mayormente el valor de la capacidad recuperable de estado estacionario. No obstante manifiestan la necesidad de un estudio más exhaustivo, ya que este efecto depende de la relación de pesos moleculares entre los polímeros de la mezcla. Más tarde, Struglinsky y colaboradores (1988), realizaron un estudio con series de mezclas de PB lineales y en estrella de distintos pesos moleculares, tratando de establecer una ley general de dependencia con la concentración de los componentes y sus pesos moleculares. Las mezclas de polímeros en estrella monodispersos en un solvente oligomérico varía con la concentración de la estrella (ϕ) de la forma $J_e^0 \propto \phi^{-1}$ (Raju *et al.*, 1981). Struglinsky y colaboradores encontraron experimentalmente que si el solvente es un polímero de mayor peso molecular se mantiene esa ley de proporcionalidad si la concentración de PBE es muy alta. El apartamiento respecto de este comportamiento es más considerable cuanto mayor es la concentración del polímero lineal y cuanto mayor es su peso molecular. Así, por ejemplo, los datos para la mezcla de PBL y PBE de 36,800 y 127,000 g/mol respectivamente con $\phi = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.75$ y 1.00 , muestran un aumento lineal de J_e^0 con ϕ hasta alcanzar un máximo en $\phi=0.30$, a partir del cual disminuye acercándose al comportamiento ϕ^{-1} entre 0.75 y 1.00 . El máximo se corre hacia concentraciones más bajas de PBL cuando el peso molecular de PBL aumenta.

En la Fig. 4.21 se presentan los datos de J_e^0 de las mezclas en función del porcentaje de PBL precursor. Dado que los tres puntos experimentales pertenecen a un rango muy chico de concentraciones de PBL, es imposible deducir una dependencia de J_e^0 con la cantidad de polímero lineal precursor. Los datos de las mezclas parecen insinuar que corresponden a la región del máximo de J_e^0 . De todas maneras, éste es sólo un estudio preliminar que sólo se ha

hecho para confirmar la importancia de la presencia de material lineal remanente en los PBEs. Para poder sacar conclusiones más importantes se debería realizar un estudio más exhaustivo, con mayor número de mezclas de materiales de distintos pesos moleculares, y fundamentalmente, contar con PBEs puros que se podrían obtener sometiendo a los materiales actuales a un proceso de extracción con solventes selectivos.

En cuanto al comportamiento a frecuencias más altas, tanto el máximo del módulo de pérdida G''_{max} como la frecuencia a la cual se produce el máximo ω_{max} no son muy distintos a los del polímero lineal (ver Fig. 4.22). Los datos parecen indicar un pequeño aumento de ambas propiedades en las mezclas de PBE con 15 a 23% de PBL respecto del PBL precursor, aunque los valores no difieren mucho de los del PBL puro.

Los resultados obtenidos, tanto de las propiedades terminales como las de la región del *plateau*, muestran que la presencia de polímero lineal precursor modifican en mayor o menor medida las propiedades del PBE, pero que, excepto para el caso de la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula, es difícil hacer una extrapolación de los resultados a concentración cero de polímero lineal. Dado que todos los materiales en estrella sintetizados tienen una pequeña cantidad de polímero

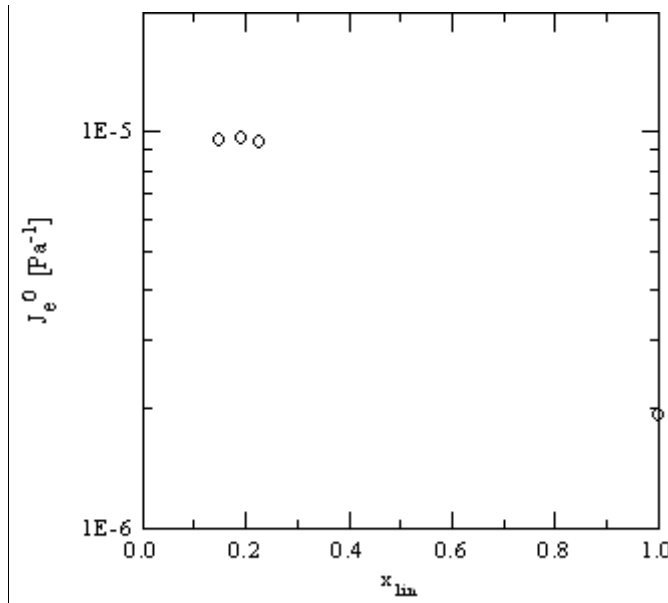


Figura 4.21 - Capacidad recuperable de estado estacionario del PB79S y las mezclas en función de la fracción de PB29L precursor.

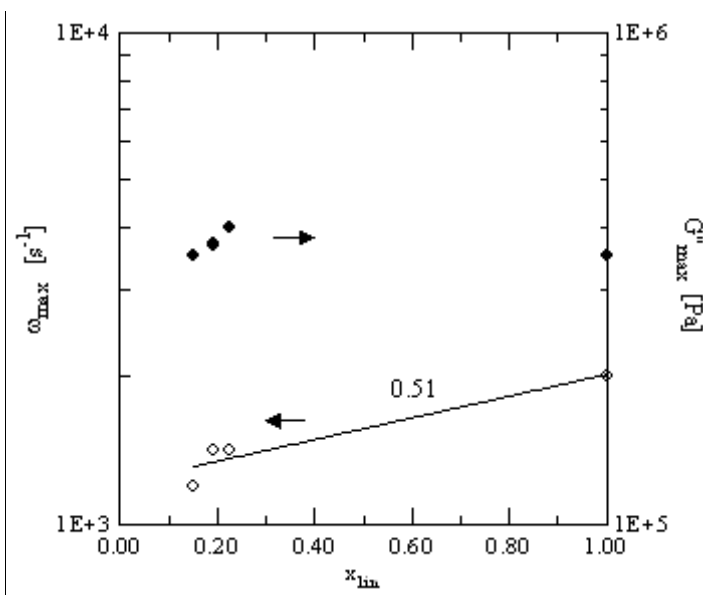


Figura 4.22 - Máximo en el módulo de pérdida y frecuencia a la que se produce el máximo en función de la concentración de polímero lineal precursor en PB79S y mezclas con PB29L.

lineal disuelto, esto introduce errores en la caracterización reológica de los materiales, aunque es esperable que afecte a todos los materiales de manera similar debido a que las cantidades presentes tampoco difieren en forma significativa.

4.3 Viscoelasticidad no-lineal. Ensayos de Corte

4.3.1 Revisión Bibliográfica

Los trabajos de la bibliografía que analizan la viscosidad no-lineal de polímeros modelo son muchos menos que los que estudian el comportamiento viscoelástico lineal. Una de las referencias más importantes en este área la constituye el trabajo de Menezes y Graessley (1982), quienes analizaron el comportamiento viscoelástico lineal y no-lineal de cuatro soluciones concentradas de PBLs (M entre 200,000 y 813,000 g/mol, η_0 entre 280 y 47,000 Pa.s, y λ_0 entre 0.25 y 59 s) y de una solución concentrada de un PBE ($M=1.8 \times 10^6$ g/mol, $\eta_0=6,600$ Pa.s, y $\lambda_0=0.17$ s) mediante ensayos de corte en estado estacionario, de inserción de flujo de corte y de relajación de tensiones en un reómetro Weissenberg modificado con sensores piezoeléctricos. En los experimentos de flujo de corte en estado estacionario, estos autores observaron que tanto la viscosidad como el primer coeficiente de tensión normal comienzan a disminuir respecto de η_0 y Ψ_{10} a aproximadamente la misma velocidad de deformación. Además, ellos encontraron que el cociente $\Psi_1(\dot{\gamma}) / 2\eta^2(\dot{\gamma})$ es prácticamente independiente de la velocidad de deformación, ya que, como es de esperar, la pendiente para $\Psi_1(\dot{\gamma})$ a altos $\dot{\gamma}$ es aproximadamente el doble de la de $\eta(\dot{\gamma})$. En los experimentos de inserción de flujo de corte, tanto las soluciones de polímeros lineales como las del PB en estrella presentaron el comportamiento típico de polímeros *shear thinning*, con γ_d (la deformación a la que se produce el apartamiento de ambas funciones viscométricas respecto del comportamiento lineal) independiente de la velocidad de deformación $\dot{\gamma}_0$ aplicada e igual a:

$$\gamma_d = \dot{\gamma}_0 t_d = 0.9 \quad (4.9)$$

No obstante, en el trabajo se postula que este valor podría ser función de la concentración, por lo que el resultado no es concluyente. Respecto de los sobrepicos en las medidas de tensión de corte y de la primer diferencia de tensiones normales, los autores encontraron que η_{\max}^+ se produce a una deformación menor que $\Psi_{1\max}^+$ para un dado $\dot{\gamma}_0$, y que las deformaciones a la que se producen estos máximos en las tensiones (γ_{\max}) depende de la velocidad de corte y del peso

molecular pero tienen un comportamiento asintótico para las velocidades de deformación bajas:

$$\begin{aligned}\gamma_{\max,S}^0 &= 2.0 \pm 0.1 \\ \gamma_{\max,N}^0 &= 5.0 \pm 0.2\end{aligned}\quad (4.10)$$

donde los subíndices S y N corresponden a las tensiones de corte y normales respectivamente y el superíndice indica que corresponden a velocidades de corte pequeñas ($\dot{\gamma}_0 < 0.1$) y que el rango en el que esta ley es válida depende del peso molecular. Sin embargo, la relación $\gamma_{\max,N} / \gamma_{\max,S}$ es prácticamente constante con la velocidad de deformación, con un valor de 2.1-2.5.

En trabajos más recientes basados en polímeros lineales modelo, Wang y su grupo (Ravindranath y Wang, 2008; Ravindranath y Wang, 2008; Boukany *et al.*, 2009) encontraron que los sobrepicos de tensión se producen para $\dot{\gamma}_0 \lambda_c \geq 1$ y que el comportamiento de η^+ cambia alrededor de $\dot{\gamma}_0 \lambda_R = 1$. En la región intermedia, esto es, para $1/\lambda_c < \dot{\gamma}_0 < 1/\lambda_R$, ellos observan que $\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-1/4}$ y que $\gamma_{\max,S}$ es de orden 1 (entre 1 y 2), mientras que $\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-1/2}$ y $\gamma_{\max,S} \approx (\dot{\gamma}_0 \lambda_R)^{1/3}$ para $\dot{\gamma}_0 \lambda_R > 1$. Estas relaciones parecen ser universales, independientes del grado de entrelazamiento de las moléculas y la naturaleza del polímero. Por su parte, Tezel y colaboradores (2005, 2009), trabajando con soluciones de estrellas de 4 ramas en el rango $\dot{\gamma}_0 \lambda_R < 1$, observaron el comportamiento clásico de que el ancho del sobrepico decrece mientras que su magnitud aumenta a medida que $\dot{\gamma}_0$ aumenta para un dado polímero. Ellos ven, además, que los sobrepicos ocurren para $\dot{\gamma}_0 \lambda_0 \geq 2$ y que $\gamma_{\max,S} \approx 2$, coincidiendo con los resultados de Menezes y Graessley (1982), Pearson y colaboradores (1989), Islam y Archer (2001), Sanchez-Reyes y Archer (2003), e Inoue y colaboradores (2004) para PBLs, PBEs y otros polímeros modelo.

Indudablemente, por debajo de la deformación elástica ($\dot{\gamma}_0 \lambda_R < 1$), el flujo modifica la relajación del polímero de manera que la liberación de entrelazamientos por movimiento relativo de las cadenas de polímero (por retracción rápida respecto del movimiento afín con el flujo) juega un papel importante, y cuando este mecanismo domina (para $\dot{\gamma}_0 \lambda_c > 1$, cuando las cadenas sufren deformación y alineación considerables), el comportamiento pasa a ser independiente de la forma de la molécula (lineal o ramificada).

En experimentos de relajación de tensiones después de un desplazamiento de corte súbito (*step-strain*), Menezes y Graessley (1982) observaron el comportamiento típico de disminución monótonica de las tensiones con el tiempo. Esta disminución resulta más lenta a bajos $\dot{\gamma}_0$, donde el movimiento de las moléculas está dominado por el tiempo de relajación terminal del polímero, que a mayores $\dot{\gamma}_0$, donde dominan los tiempos de relajación más pequeños que son los únicos

que llegan a afectarse en la deformación repentina aplicada. Osaki y colaboradores (1987), trabajando con soluciones concentradas de poliestirenos lineales modelo, encontraron que la relación entre el tiempo de relajación terminal (λ_0) y el tiempo de relajación de transición gomosa-vítrea (λ_s) depende únicamente de la cantidad de entrelazamientos de las moléculas involucradas ($N = M_w/M_e$), de la forma:

$$\lambda_0/\lambda_s = 1.3 N^{3.5} \quad (4.11)$$

En ese mismo trabajo, se encontró que:

$$\lambda_k/\lambda_s = 2.8 N^{2.0} \quad (4.12)$$

donde λ_k es un tiempo característico de la viscoelasticidad no lineal que corresponde al punto de alejamiento de la función $h(\gamma)$ del valor de 1. La función $h(\gamma)$, conocida como “función de amortiguación” o “*damping function*”, resulta de factorizar las curvas de módulo de relajación en una función dependiente del tiempo, el módulo de relajación lineal, y otra de la deformación, esto es, $G(t, \gamma) = G(t) h(\gamma)$. La función de amortiguación vale 1 para deformaciones pequeñas y decrece rápida y monótonicamente para deformaciones mayores que $\gamma_k = \lambda_k \dot{\gamma}_0$ (Larson, 1999). Las ecuaciones (4.11) y (4.12) están cualitativamente de acuerdo con las predicciones de la *teoría de reptación* si se toma a λ_0 como el tiempo de reptación y a λ_s como el tiempo que le lleva a la molécula ‘retraerse’ dentro del contorno del tubo. Resultados equivalentes fueron encontrados por otros autores trabajando con PBLs (Archer *et al.*, 2002; Islam *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005).

Unos años más tarde, Osaki *et al.* (1990) trabajando con una serie de soluciones de estrellas de PS, determinaron que la relación λ_0/λ_s depende de la cantidad de entrelazamientos por rama (M_a/M_e),

$$\lambda_0/\lambda_s = 0.24 (M_a/M_e)^{4.8} \quad (4.13)$$

observando un aumento del exponente respecto de los polímeros lineales (ec. (4.11)). Este resultado es congruente con el aumento de la viscosidad de los polímeros en estrella con respecto a los lineales cuando la cantidad de entrelazamientos por rama es mayor que 2. No obstante, estos autores no observaron cambios apreciables en el comportamiento no-lineal del módulo de relajación de las estrellas respecto a los polímeros lineales. Estas observaciones señalan que, si bien los polímeros en estrella presentan diferencias significativas con respecto a los polímeros lineales en el límite de las deformaciones pequeñas, en las deformaciones grandes

el apartamiento relativo que sufre cada material de su comportamiento lineal es aproximadamente el mismo.

Fetters y colaboradores (1993) también llegaron a esta conclusión estudiando estrellas de PI. Estos autores encontraron que la respuesta no-lineal en experimentos de *step-strain* es casi indistinguible de la de los polímeros lineales ($h(\gamma)$ es la misma). El resultado es consistente con la conjetura de que la reptación podría estar dificultada por el punto de ramificación (de allí que los comportamientos viscoelásticos lineales de ambos tipos de polímeros son distintos) pero no así la fluctuación de contornos de cadena y la retracción dentro del tubo (que dominan en los flujos no-lineales). Esto respalda el modelo del tubo que asigna el origen de la viscoelasticidad no-lineal a la contracción o retracción a lo largo del tubo de moléculas que han sido extendidas durante la deformación. Según el modelo de Rouse y Zimm, que considera a los polímeros como resortes Brownianos que son estirados y orientados por la deformación, el módulo de relajación no depende de la deformación aplicada (Doi y Edwards, 1986; Larson, 1999). En cambio, el módulo de relajación que predice la *teoría de reptación* es dependiente de la deformación y decrece con γ^2 . Como los polímeros se retraen en una escala de tiempo más rápida que en la que pierden su orientación, la *teoría de Doi y Edwards* reproduce los resultados de relajación tanto para los polímeros lineales como para los ramificados, al menos en el rango de pesos moleculares estudiado por Fetters y colaboradores (1993), el cual va desde 1 a 25 entrelazamientos por rama (M_a/M_e). Esto es, ambos tipos de materiales, lineales y en forma de estrella, responderían en el régimen no-lineal de acuerdo al mecanismo de relajación que se conoce como “*convective constraint release*” (CCR) que dominaría a velocidades de deformación mayores que la inversa del máximo tiempo de relajación del polímero (Larson, 1999). El CCR describe la liberación de restricciones en base a cadenas que se desplazan respecto de sus vecinas por movimiento relativo (desde un punto de vista convectivo). La contribución dominante del CCR proviene de la continua retracción de las moléculas una vez estiradas en los caminos (o tubos) que le determinan sus vecinas, los cuales cambian continuamente por la liberación de los entrelazamientos durante el movimiento afín con el flujo. Durante la deformación lineal, en cambio, la relajación ocurre por fluctuaciones en la longitud de cadenas o ramas. El mecanismo CCR se ha encontrado que justifica razonablemente la deformación no-lineal en flujo de corte en estado estacionario de estrellas de PB de 4 ramas simétricas (Tezel *et al.*, 2005, 2009) y asimétricas (Tezel y Leal, 2006).

4.3.2 Resultados Experimentales de Flujo de Corte en Estado Estacionario

Los materiales de este estudio fueron sometidos a flujos de corte en estado estacionario, ensayos de inserción y cesación de flujo de corte y ensayos de *step-strain*. Estos estudios se realizaron en los reómetros *RDA-II* y *RMS 650* de *Rheometrics* (ver Anexo). El primero no posee sensor de esfuerzos normales y el máximo torque que mide es de 2000 g.cm, mientras que el segundo cuenta con ambos sensores y el máximo torque que mide es de 10,000 g.cm. Las medidas se realizaron en geometrías de cono y plato de 25 mm de diámetro y ángulo de cono de 0.1 rad y de platos paralelos de 25 mm de diámetro usando una separación entre platos de 1 a 3 mm. Todos los estudios se efectuaron en atmósfera de nitrógeno.

Las funciones viscométricas de los PBs se midieron a 27°C y a una o dos temperaturas más, en el rango entre -36 y 45°C, utilizando ensayos de barridos de velocidad de corte o mediciones simples a determinadas velocidades de deformación. Los rangos de $\dot{\gamma}$ cubiertos son determinados por el mínimo torque medible con precisión en cada equipo y por la máxima velocidad de rotación que permite una lectura de estado de estacionario sin efectos de calentamiento viscoso o rotura de la muestra. Los datos obtenidos a temperaturas distintas a 27°C fueron desplazados de acuerdo con el principio de superposición tiempo-temperatura utilizando los factores de corrimiento a_T de cada polímero determinados en el correspondiente estudio de viscoelasticidad lineal. De esta manera se construyeron las curvas maestras de las funciones viscométricas $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ de los distintos PBs a 27°C.

a) Polibutadienos Lineales

Las Figs. 4.23 y 4.24 muestran las curvas maestras de las funciones viscométricas de los PBLs a 27°C. Como se puede observar, las velocidades de deformación que se logran cubrir en los equipos son relativamente bajas en función de la respuesta reológica de los materiales estudiados. En todos los casos las funciones medidas corresponden a η_0 y Ψ_{10} y sólo se comienza a ver el efecto shear-thinning en la viscosidad (sin llegar claramente a las regiones del comportamiento de ‘la ley de la potencia’). El equipo *RDA-II*, provisto de un sensor de torques más bajos, permitió medir los datos de viscosidad en ensayos programados de barridos de velocidad de corte en el rango más bajo (son los datos que muestran menor dispersión en la Fig. 4.23). El sensor de torques mayores del *RMS-650* permitió realizar ensayos individuales de inserción de flujo de corte hasta alcanzar el estado estacionario. En este equipo se obtuvieron

los resultados de $\eta(\dot{\gamma})$ a velocidades de corte más altas y los de $\Psi_1(\dot{\gamma})$ que se ven en las figuras. La menor sensibilidad de este equipo produce la mayor dispersión que se puede observar en estos datos.

En las Figs. 4.23 y 4.24 se han incluido, además, los datos dinámicos de viscosidad compleja η^* y de $2\eta''/\omega[1+(\eta''/\eta')^2]^{0.7}$ respectivamente (unidos por líneas sólidas para mayor claridad). Estos parámetros surgen de las reglas de Cox-Merz y de Laun respectivamente (ecs. (2.21) y (2.22)). Como se puede observar en las figuras, ambas reglas resultan aplicables en el rango experimental cubierto ya que la concordancia entre las funciones viscométricas y los datos dinámicos es muy buena. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados reportados por Menezes y Graessley (1982) para PB lineales y en estrella con distribución angosta de pesos moleculares. El valor de la viscosidad comienza a disminuir respecto desde el valor de η_0 a velocidades de corte intermedias coincidentes con los valores de frecuencia en los que se produce la disminución de la viscosidad dinámica compleja. En el caso de $\Psi_1(\dot{\gamma})$, no se puede obtener una conclusión semejante ya que no fue posible llegar a velocidades de deformación suficientemente altas como para ver el comienzo del comportamiento *shear-thinning*. En

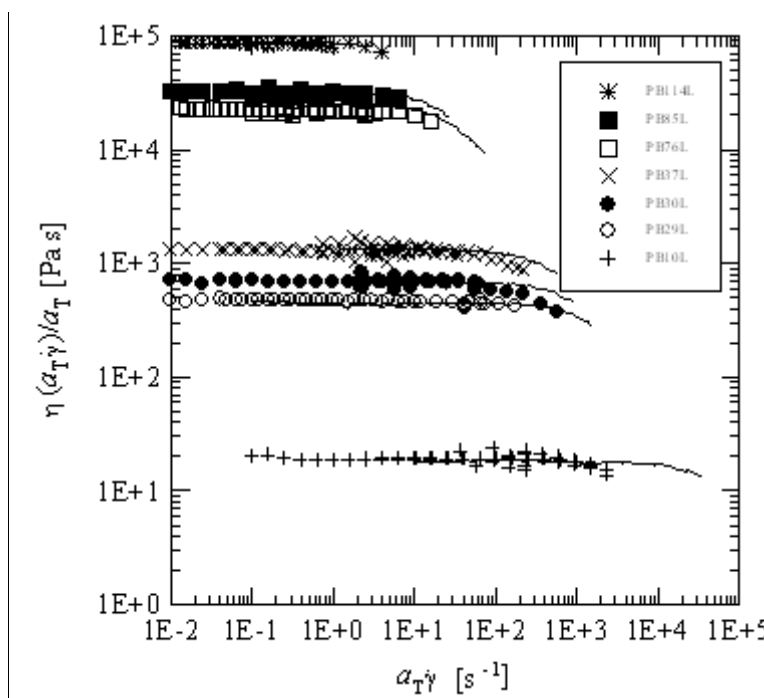


Figura 4.23 - Curvas maestras de la viscosidad de los PBLs en función de la velocidad de corte. Líneas llenas: regla de Cox-Merz.

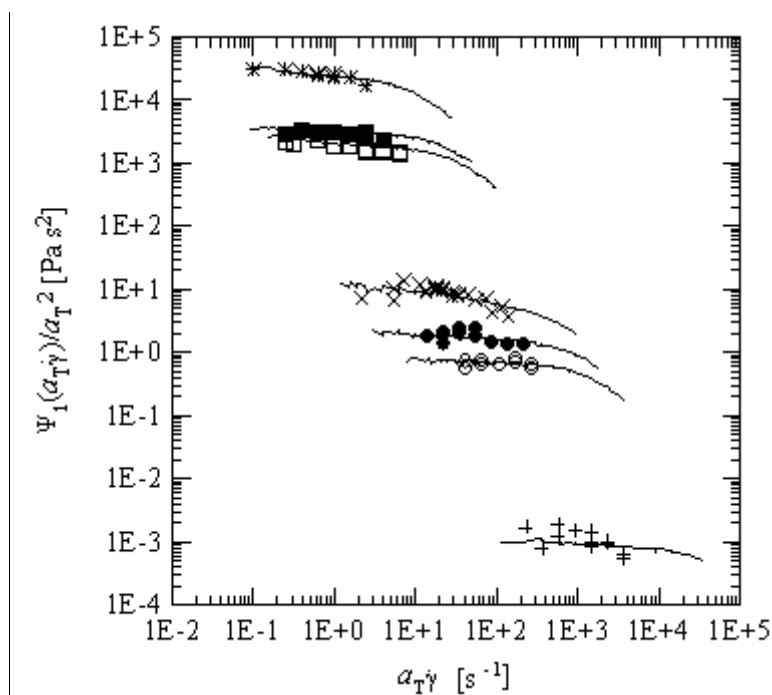


Figura 4.24 - Curvas maestras del primer coeficiente de tensión normal de los PBLs. Símbolos: igual que en Fig. 4.23. Líneas llenas: regla de Laun.

el rango de deformaciones cubierto la cantidad $J_s(\dot{\gamma}) = \Psi_1(\dot{\gamma}) / 2\eta(\dot{\gamma})^2$ es prácticamente constante para todos los materiales lineales, con un valor promedio de $2.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$. Este valor coincide con el valor de J_e^0 promedio encontrado en ensayos dinámicos.

En los polímeros estudiados no fue posible obtener datos a mayores deformaciones en el régimen no-Newtoniano. En los materiales de más bajo peso molecular el límite máximo en las mediciones lo determinó la saturación de las señales, dándose primeramente a velocidades de deformación más bajas en la señal de la fuerza normal (2000 g máximo) y posteriormente en la de torque (10,000 g cm máximo), en este caso acompañadas por inestabilidades de flujo inducidas por las altas velocidades de deformación. Con el aumento del peso molecular, a medida que se aumenta la velocidad de deformación comienza a producirse calentamiento viscoso, el cual disminuye el valor del torque en el tiempo dando como resultado la subestimación de las propiedades materiales de estado estacionario, y posteriormente (aunque a veces simultáneamente) se comienzan a producir inestabilidades en los bordes de las muestras que se propagan hasta su rotura semifrágil. En los polímeros de alto peso molecular estas roturas se podrían moderar con el agregado de un solvente, pero esto implicaría también una mayor extensión de la región

lineal con lo que aparecerían las consecuencias de las velocidades de deformación elevadas. Una manera de solucionar estos problemas, típico de la reometría rotacional, y poder obtener datos de viscosidad en estado estacionario bien adentrados en el régimen no-Newtoniano, es mediante mediciones de reometría capilar. En este caso, esto no fue posible por no poder contar con cantidad de material suficiente. Como trabajo futuro quedaría sintetizar materiales de más alto peso molecular (bajando la concentración del polímero en el medio reaccionante con el objeto de bajar su viscosidad), ya que los efectos no-lineales aparecerían en regímenes de deformación más bajos. Este es el caso del trabajo realizado por Menezes y Graessley (1982), donde se pudo analizar más claramente la respuesta viscoelástica no-lineal de los polímeros combinando altos pesos moleculares y dilución. De esta manera lograron materiales que poseen tiempos de relajación terminal relativamente altos y $1/\lambda_0$ queda ubicado dentro del rango de medición o más bien en su límite inferior. En el caso de los PBLs de esta tesis, los tiempos de relajación terminal son pequeños (ver Tabla 4.3) y los polímeros se mantienen en el rango de viscoelasticidad lineal en la mayor parte del rango de velocidades de corte que se puede cubrir.

b) *Polibutadienos en Estrella*

La Fig. 4.25 presenta las curvas maestras de viscosidad de los PBEs. En la figura se han incluido también los valores de viscosidad compleja para compararlos de acuerdo con la regla de Cox-Merz. Se puede observar que el acuerdo entre $\eta(\dot{\gamma})$ y $\eta^*(\omega)$ es bueno aunque la pendiente de la viscosidad de corte es en general un poco más alta que la de la viscosidad compleja. Este punto se volverá a abordar más adelante al mostrar los resultados de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$. De la misma manera, en la Fig. 4.26 se muestran los datos del primer coeficiente de tensión normal de los PBEs y con líneas llenas las predicciones de la regla de Laun. Nuevamente se puede observar que los datos cumplen en general con esta regla y que, si bien la cantidad de datos dentro del régimen no-Newtoniano es mayor que para los materiales lineales, la información en esta zona sigue siendo algo escasa. Es interesante notar que los PBEs, al tener mayores tiempos de relajación que los PBLs (ver Tabla 4.8), presentan comportamiento *shear-thinning* más definido dentro del rango de velocidades de corte que se pudo cubrir con los equipos.

Al igual que en los PBLs, la cantidad $J_s(\dot{\gamma}) = \Psi_1(\dot{\gamma}) / 2\eta(\dot{\gamma})^2$ de los PBEs es prácticamente independiente de la velocidad de deformación, pero varía ligeramente de un polímero a otro. Esto se relaciona directamente con la variación observada en las estrellas de los valores de J_e^0 , propiedad de la relajación terminal obtenida a partir de los datos dinámicos. Los valores de

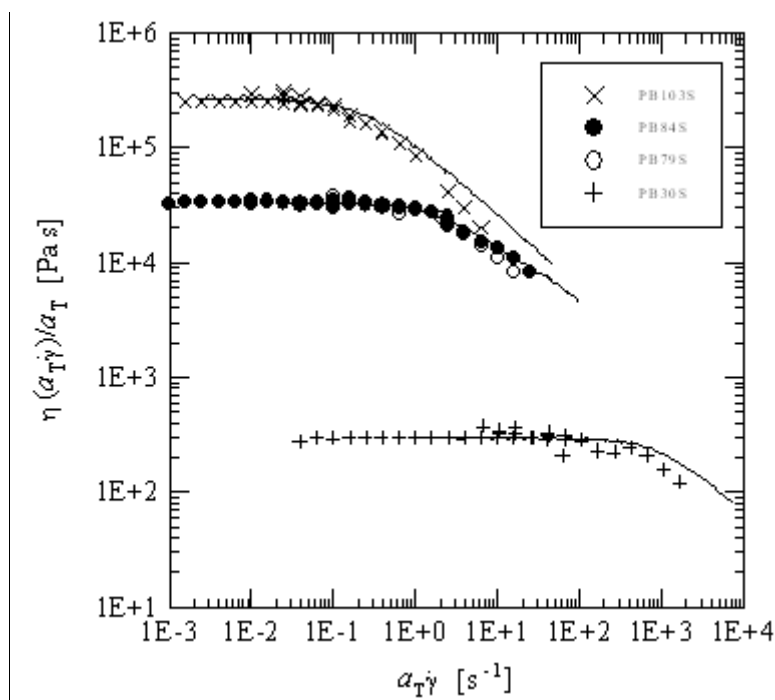


Figura 4.25 - Curvas maestras de la viscosidad de los PBEs en función de la velocidad de corte a $T_0 = 27^\circ\text{C}$. Líneas llenas: datos dinámicos representados con la regla de Cox-Merz.

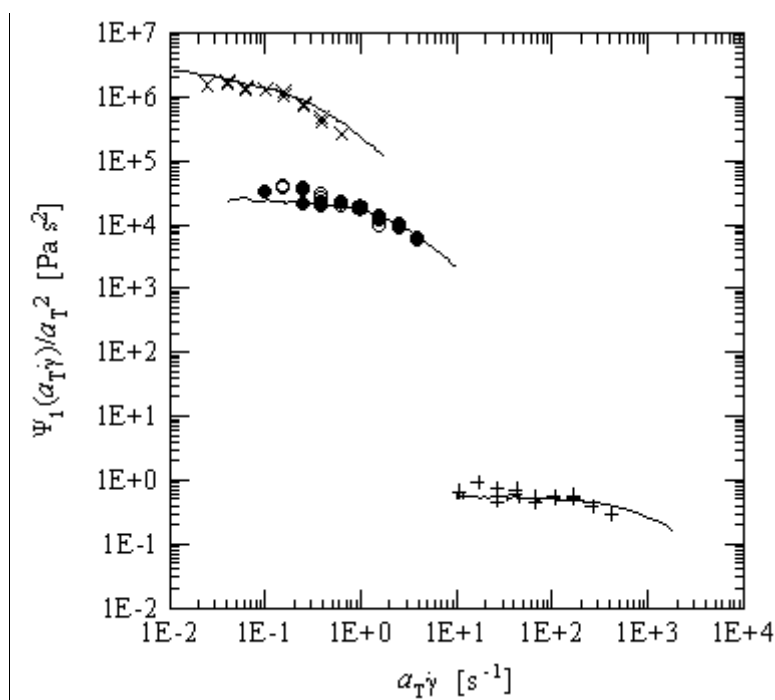


Figura 4.26 - Curvas maestras del primer coeficiente de tensión normal de los PBEs a $T_0 = 27^\circ\text{C}$. Símbolos: ver Fig. 4.25. Líneas llenas: datos dinámicos representados con la regla de Laun.

$J_s(\dot{\gamma})$ y J_e^0 de cada material se listan en la Tabla 4.13. Ambos valores resultan bastante semejantes, siendo nuevamente el PB79S el material que presenta mayor distorsión.

Tabla 4.13 - Valores de $J_s(\dot{\gamma})$ y de su homólogo dinámico J_e^0 de los PBEs. Se incluye los valores promedio de ambas cantidades para los PBLs.

Polímero	$J_s(\dot{\gamma})$ [Pa ⁻¹]	J_e^0 [Pa ⁻¹]
PBLs	2.0×10^{-6}	1.9×10^{-6}
PB30S	3.5×10^{-6}	3.0×10^{-6}
PB79S	$\sim 1.4 \times 10^{-5}$	9.6×10^{-6}
PB84S	1.1×10^{-5}	1.05×10^{-5}
PB103S	1.3×10^{-5}	1.12×10^{-5}

4.3.3 Resultados Experimentales de Inserción de Flujo de Corte

Los ensayos transitorios de inserción de flujo de corte se realizaron de acuerdo a las condiciones comentadas al inicio de la Sección anterior. Los ensayos en los que se registraron tanto el torque como la fuerza normal en función del tiempo se realizaron en el reómetro *RMS-650*. En este caso se utilizó una tarjeta de adquisición de datos y el programa modificado para tal fin que se describe en el Anexo. En todos los polímeros se trabajó con velocidades de deformación mucho menores a la inversa del tiempo de relajación de Rouse ($\dot{\gamma}_0 < 1/\lambda_R$).

a) Polibutadienos Lineales

La Fig. 4.27 muestra la viscosidad de inserción de flujo de corte, $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$, del PBL de más alto peso molecular, el PB114L, obtenida a 27°C para cinco velocidades de deformación. Los valores de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ medidos son coherentes con los de $\eta(\dot{\gamma})$. En las tres velocidades de corte más bajas se observa claramente que el material alcanza su condición de estado estacionario y que ésta se mantiene en el tiempo sin efectos secundarios que perturben la señal. No se incluyen en la figura curvas de datos a $\dot{\gamma}_0 < 1 \text{ s}^{-1}$ porque se superponen sobre la envolvente que tiende al valor $\eta_0 = 8.58 \times 10^4 \text{ Pa.s}$. La viscosidad transitoria medida a $\dot{\gamma}_0 = 3.98 \text{ s}^{-1}$ parece insinuar la presencia de un máximo, previo al estado estacionario, pero el experimento debe interrumpirse luego de muy poco tiempo de medición porque la señal muestra efectos de calentamiento viscoso. En el caso de los valores de η^+ medidos a 6.31 s^{-1} también aparece un máximo a una deformación muy

pequeña pero la señal da muestra de efectos de calentamiento viscoso y rotura semifrágil de la muestra muy poco después. Lamentablemente, los bajos tiempos de relajación de los PBLs hace que las curvas apenas se despeguen de la envolvente (la cual corresponde a la respuesta viscoelástica lineal) y no lleguen a mostrar máximos claros antes de comenzar a mostrar los problemas típicos de calentamiento y rotura. Cabe recordar que el tiempo de relajación terminal del PB114L determinado a partir de

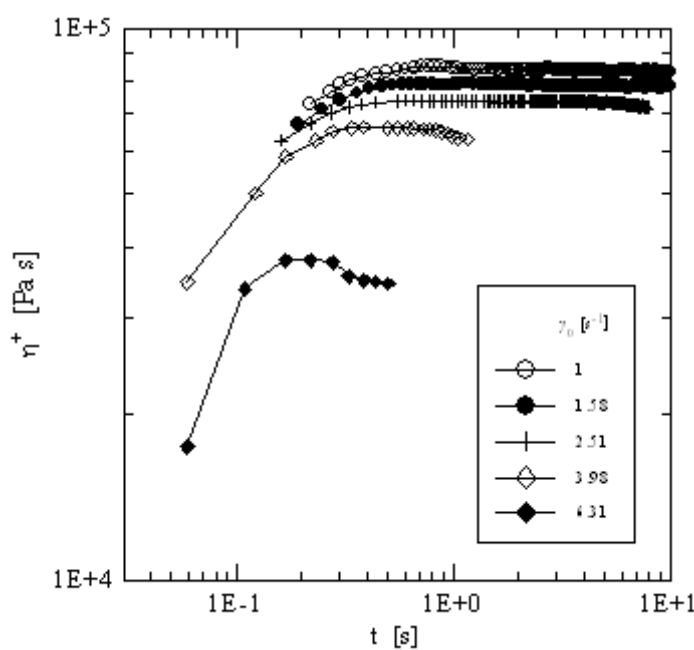


Figura 4.27 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB114L a 27°C en función del tiempo a distintos $\dot{\gamma}_0$.

los datos dinámicos es de 0.13s y que $\lambda_c = 0.1s$ y $\lambda_R = 5.4 \times 10^{-4} s$. De acuerdo con los comentarios de la Sección anterior, es de esperar que el sobrepico en la tensión de corte aparezca para velocidades de deformación mayores que la inversa del tiempo de relajación terminal, es decir, para $\dot{\gamma}_0 \geq 8 s^{-1}$, lo cual confirma que la única curva que podría estar mostrando un sobrepico es la de $6.31 s^{-1}$. Una manera de aumentar los tiempos de relajación es trabajando a menores temperaturas, pero en ese caso el aumento de los valores de torque y la consecuente presencia de efectos no deseados a velocidades de corte más bajas, obliga a trabajar a $\dot{\gamma}_0$ más bajos, con lo que se vuelven a obtener curvas similares a las mostradas en la Fig. 4.27, pero a velocidades de corte menores. Los máximos que se podrían estimar a partir de datos de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ a las mayores velocidades de corte corresponden a deformaciones ($\gamma_{max,S} = \dot{\gamma}_0 t_{max}$) cercanas a 2 (ver círculos llenos en Fig. 4.33 de la próxima Sección), lo que confirma que podrían tratarse de sobrepicos reales (Menezes y Graessley, 1982).

A medida que el peso molecular disminuye, el tiempo que tarda el material en alcanzar el estado estacionario disminuye con una potencia cercana a 3.4, la misma con la que disminuye el tiempo de relajación terminal con el peso molecular. Por lo tanto, la medición de datos de viscosidad transitoria a 27°C que se alejen de la envolvente se hace cada vez más difícil a medida que disminuye el peso molecular. La disminución de la temperatura, como ya se comentó, no es una solución ya que no amplía notoriamente el rango de medición en este caso.

La Fig. 4.28 muestra los resultados de η^+ para cinco velocidades de corte del PB85L. Se puede observar que hasta velocidades de corte de 6.31 s^{-1} las curvas prácticamente no se alejan de la envolvente y que recién a un $\dot{\gamma}_0$ de 10 s^{-1} se produce un máximo (a una deformación de ~ 2) y una disminución apreciable de la viscosidad respecto de la envolvente. Pero a una velocidad de deformación tan alta los datos comienzan a mostrar rápidamente los problemas ya descritos. Para este material es $\lambda_0 = 0.05 \text{ s}$ y $\lambda_c = 0.036 \text{ s}$, por lo que los sobrepicos deberían aparecer a velocidades de deformación mayores que $\sim 20 \text{ s}^{-1}$. Cabe señalar lo pequeño de los tiempos asociados a este polímero, que en una fracción de segundo ya alcanza el estado estacionario. En los otros PBLs sólo se obtuvieron curvas de viscosidad sobre las envolventes lineales $\eta^+(t)$. De igual manera, el primer coeficiente de tensión normal prácticamente no llega a mostrar comportamiento no-lineal (ver Fig. 4.24) por lo que tampoco se incluyen datos de $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t)$.

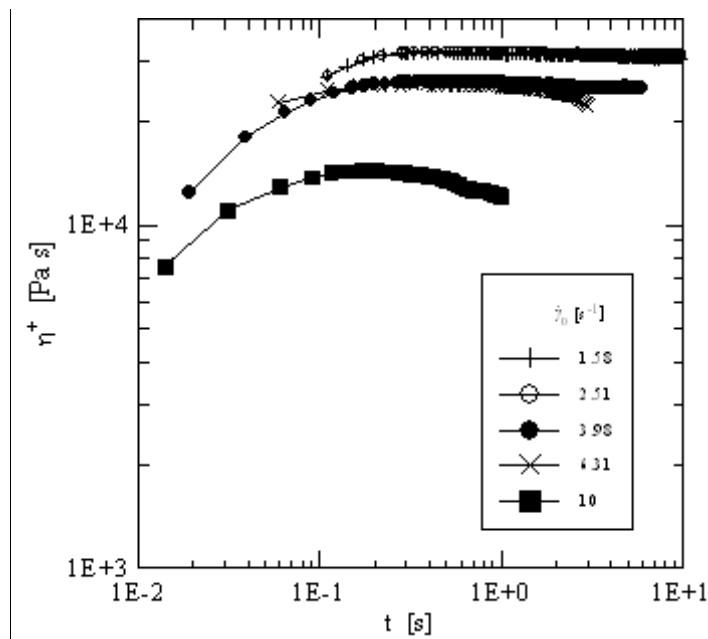


Figura 4.28 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB85L a 27°C en función del tiempo a distintos $\dot{\gamma}_0$.

b) *Polibutadienos en Estrella*

En las Figs. 4.29 a 4.32 se muestran los resultados de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ de los polímeros en estrella. En este caso sí es posible observar el comportamiento viscoelástico no-lineal en el rango de trabajo a través de los típicos sobrepicos y comportamiento *shear thinning* a relativamente altas velocidades de corte. Coincidiendo con los resultados de viscosidad en estado estacionario (ver Fig. 4.25) se puede ver cómo la separación de las curvas de viscosidad transitoria respecto del comportamiento lineal (curva envolvente que tiende a η_0 a bajos $\dot{\gamma}_0$) se produce cada vez a menores velocidades de corte cuanto mayor es el peso molecular. Esto va acompañado de la aparición de un máximo en el valor de la viscosidad transitoria que es claramente visible desde el momento en que los datos se separan de la envolvente lineal. En todos los materiales se puede observar que a altos $\dot{\gamma}_0$ aparece el efecto del calentamiento viscoso y/o fractura de muestra,

que produce una caída en el valor de η^+ y una subestimación de los valores de viscosidad de estado estacionario. Este efecto ocurre a menores niveles de deformación cuanto mayor es el peso molecular. De acuerdo con los valores de tiempos de relajación terminal (Tablas 4.8 y 4.9), los sobrepicos de los cuatro PBEs deberían aparecer a velocidades de deformación mayores que aproximadamente 1000, 3, 3 y 0.3 s⁻¹ respectivamente. Sin embargo, como se puede observar en las figuras, y al igual que ocurre con los polímeros lineales PB85L y PB114L, en todos los

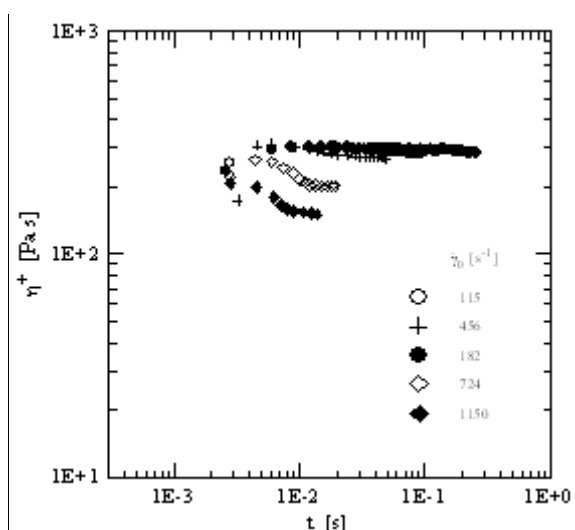


Figura 4.29 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB30S a 27°C en función del tiempo para distintos γ_0 .

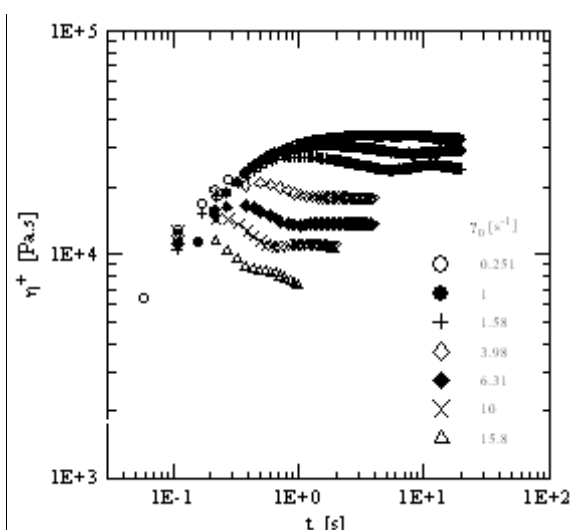


Figura 4.30 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB79S a 27°C en función del tiempo para distintos γ_0 .

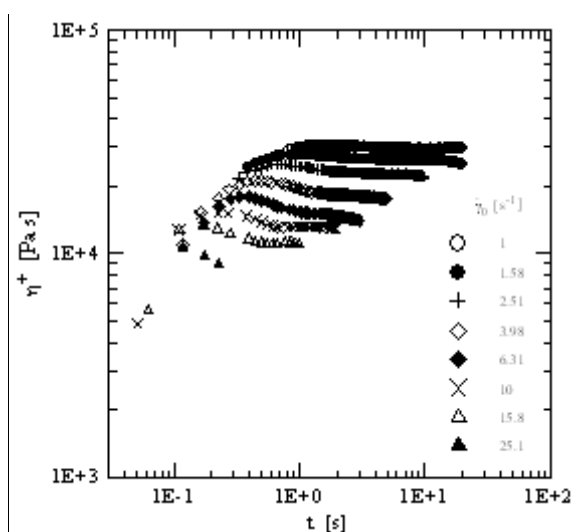


Figura 4.31 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB84S a 27°C en función del tiempo para distintos γ_0 .

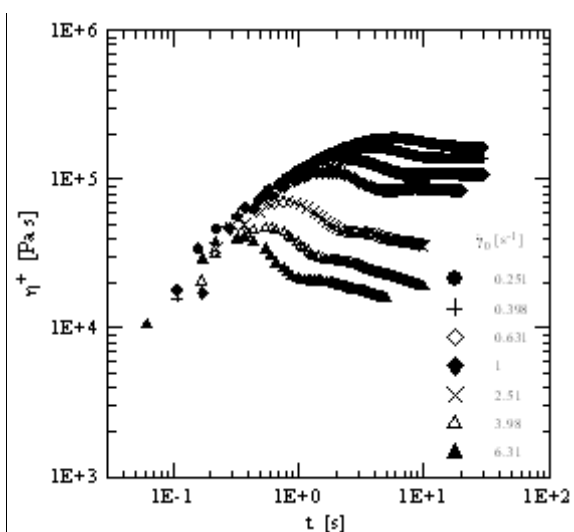


Figura 4.32 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del PB103S a 27°C en función del tiempo para distintos γ_0 .

PBEs se insinúan sobrepicos desde velocidades de deformación cercanas pero un poco menores a las indicadas por los tiempos de relajación.

Como se comentó en la revisión bibliográfica, cada curva de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ puede ser caracterizada por dos tiempos, el tiempo en que la curva se aparta del comportamiento lineal (es decir, de la envolvente) denotado t_d , y el tiempo en el cual se alcanza el sobrepico de tensión de corte, t_{max} . Estos tiempos permiten calcular las deformaciones $\gamma_d = \dot{\gamma}_0 t_d$ y $\gamma_{max,S} = \dot{\gamma}_0 t_{max}$ respectivamente. Los valores de estas deformaciones correspondientes a los tres PBEs de mayor peso molecular se muestran en símbolos vacíos y llenos respectivamente en la Fig. 4.33 para aquellos casos en que se pudieron determinar. La deformación γ_d de los PBEs resulta ser prácticamente constante e igual a 0.9, coincidiendo con las observaciones de Menezes y Graessley (1980, 1982) para PSs y PBs monodispersos lineales y en estrella en solución (ver ec. (4.9)). Cabe mencionar que en el caso de polietileno lineal de baja densidad se ha medido un valor de γ_d de aproximadamente 1.5 (Wagner y Meissner, 1980). En el caso del PB114L (cruces en la Fig. 4.33), el único PBL para el cual fue posible obtener valores relativamente confiables de γ_d , estos resultan algo menores que para los PBEs, $\gamma_d \approx 0.4$. Este resultado no estaría de acuerdo con los de Menezes y Graessley (1982) pero no es concluyente ya que se trata de un solo material y, de acuerdo a lo ya comentado, las inestabilidades de flujo podrían estar afectando las mediciones.

La deformación a la cual aparece el sobrepico de tensión de corte, $\gamma_{max,S}$, también ha demostrado ser constante para algunos materiales en estado fundido, tales como el PE (Wagner y Meissner, 1980). Menezes y Graessley (1980, 1982) reportaron un comportamiento distinto para PSs y PBs lineales modelo en soluciones concentradas. En estos casos observaron un valor

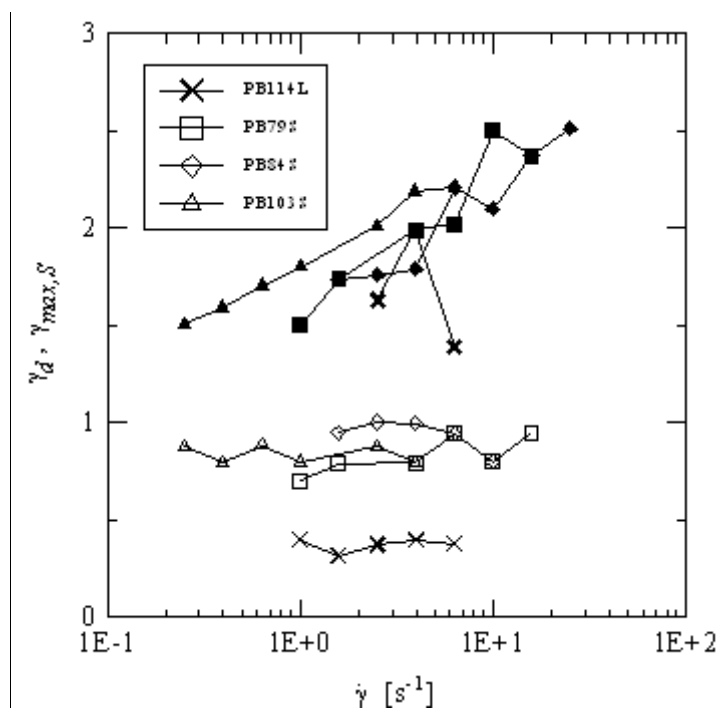


Figura 4.33 - Deformaciones a las que η^+ se aparta del comportamiento viscoelástico lineal, γ_d (símbolos vacíos), y a las que se produce el sobrepico de tensión de corte, $\gamma_{max,S}$ (símbolos llenos) en función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}_0$.

constante ($\gamma_{\max,S}^0$) a velocidades de deformación pequeñas (pero suficientemente altas como para ver sobrepico de tensión de corte) que luego aumenta a medida que la velocidad de corte aumenta. Por otra parte, a medida que aumenta el peso molecular, el valor de velocidad de corte al que se observa que se produce el cambio del comportamiento de γ_{\max} disminuye (desde aproximadamente 4 a 0.3 en las soluciones de PBLs de alto peso molecular contempladas). La solución de PBE que ellos analizaron presenta $\gamma_{\max} \approx 1.8$ en el rango de velocidades de deformación considerado. Boukany y colaboradores (2009) analizan SBR lineales modelo, principalmente para $\dot{\gamma}_0 > 1/\lambda_R$. Sin embargo, los datos para $\dot{\gamma}_0 < 1/\lambda_R$ sugieren, dentro de la dispersión que presentan, una disminución gradual de γ_{\max} a medida que la velocidad de deformación disminuye con un comportamiento asintótico hacia un valor de entre 1 y 2. Inoue y colaboradores (2004) encuentran el mismo comportamiento para soluciones de PS.

En el caso de los materiales en estrella analizados en esta tesis, las deformaciones a las cuales se producen las tensiones de corte máximas están en el rango entre 1.5 y 2.5 (símbolos llenos en la Fig. 4.33). Sin embargo, $\gamma_{\max,S}$ aumenta a medida que la velocidad de corte aumenta sin que se llegue a apreciar la meseta inicial que Menezes y Graessley observaron para sus polímeros lineales. En la figura también se incluyen (con cruces de trazo grueso) los datos correspondientes al PB114L. Aunque estos valores de $\gamma_{\max,S}$ no son tan confiables, como se puede ver por la dispersión que tienen, ellos se ubican en el rango de los de los PBEs. Los valores de $\gamma_{\max,S}$ que se pueden calcular a partir de los datos reportados por Tezel y colaboradores (2009) para soluciones de PBEs de 4 ramas son similares a los que aquí se presentan.

En la Fig. 4.34 se presentan los datos de tensión de corte de sobrepico ($\tau_{21,\max}$) en función de t_{\max} ,

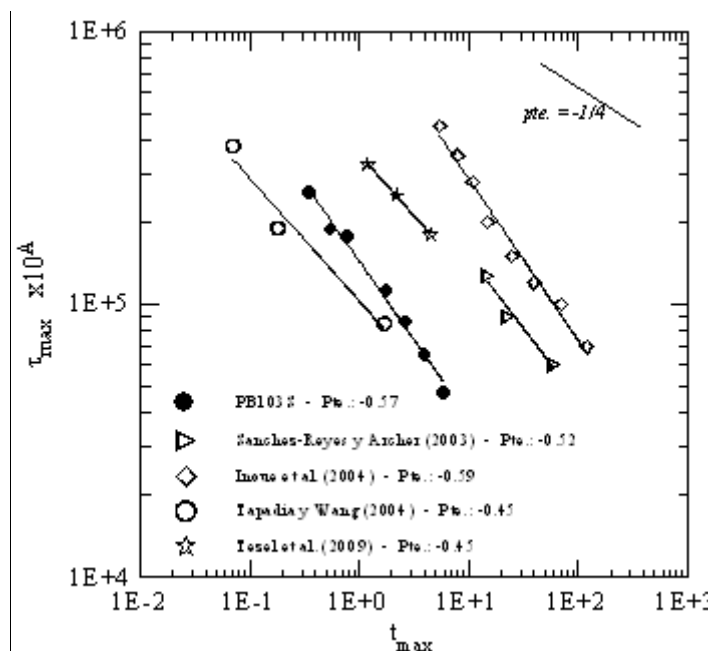


Figura 4.34 - Tensión en función del tiempo de los sobrepicos en inserción de flujo de corte. Datos del PB103S (símbolos llenos) y datos de la literatura (símbolos vacíos). Estos últimos han sido desplazados verticalmente por un factor 10^a arbitrario para permitir la comparación.

correspondientes al PB103S (seleccionado como ejemplo). El comportamiento observado corresponde a:

$$\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-0.57} \quad (4.14)$$

Esta dependencia de la tensión de sobrepico con el tiempo resulta bastante más marcada que la observada por Boukany y colaboradores (2009) para SBR lineales modelo ($\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-1/4}$), pero muy similar a las que se pueden determinar de las curvas presentadas por Sanchez-Reyes y Archer (2003) para PS en solución, Inoue y colaboradores (2004) para soluciones de PS, Tapadia y Wang (2004) para un PBL de alto peso molecular en solución, y Tezel y colaboradores (2009) para PBEs de 4 ramas (ver Fig. 4.34).

Respecto de las mediciones de fuerza normal, éstas siempre resultan más difícil de realizar con precisión que las de torque. Además, como ya se comentara al presentar los datos de $\Psi_1(\dot{\gamma})$, este parámetro no se aleja demasiado de su valor Ψ_{10} a bajas velocidades de corte (ver Fig. 4.26). Como ejemplo, en la Fig. 4.35 se presentan las curvas de $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t)$ correspondiente al PBE de mayor peso molecular. Estas curvas no se alejan demasiado de la envolvente y no se llegan a apreciar sobrepicos. El límite máximo lo fija la

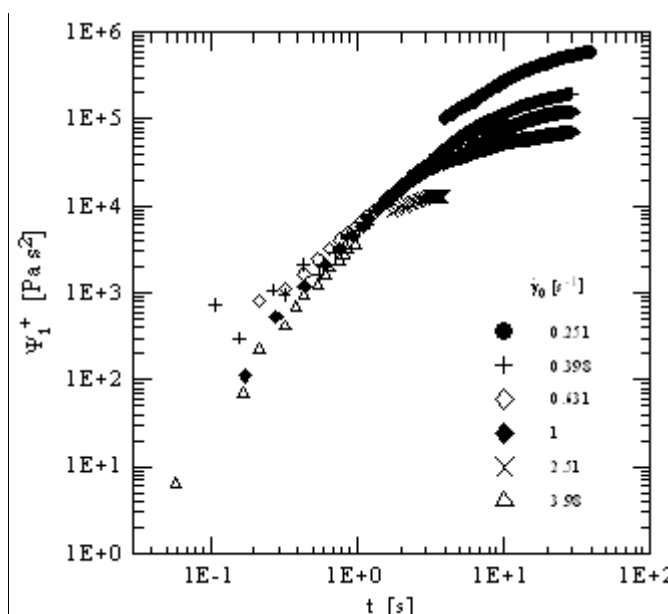


Figura 4.35 - Primer coeficiente de tensión normal de inserción de flujo de corte del PB103S a 27°C en función del tiempo para distintos γ_0 .

máxima fuerza normal medible por el sensor o la deformación del borde de la muestra (que afecta más a la fuerza normal que al torque).

4.3.4 Resultados Experimentales de Ensayos de Desplazamiento Súbito

En todos los materiales se midió la relajación de tensiones después de someterlos a desplazamientos de corte súbitos de distinta magnitud. Como se describió en la Sección 2.2.2, el módulo de relajación $G(t, \gamma)$ que se determina en estos ensayos resulta independiente de la deformación aplicada si la deformación es relativamente pequeña. Este módulo, $G(t)$, es una

propiedad viscoelástica lineal del material y que contiene la misma información reológica que las demás propiedades viscoelásticas lineales. Los módulos de relajación de los materiales de menor peso molecular se midieron en el reómetro *RDA-II* mientras que los de los materiales de mayor peso molecular se determinaron en el *RMS-650*. Cabe señalar que, dados los tiempos de relajación de los materiales analizados en esta tesis, los ensayos de relajación realizados a 27°C, insumen no más de 10 s. Por este motivo, los ensayos se realizaron a 27°C y, en algunos casos a una o dos temperaturas más en el rango entre -30 y 45°C.

En las Figs. 4.36 y 4.37 se presenta el módulo de relajación lineal $G(t)$ de prácticamente todos los polímeros. No se incluyen los del PB10L y PB30S que, por sus bajos pesos moleculares quedan fuera de las escalas de las figuras. Dado que $G(t)$ se determina a deformaciones pequeñas, en que las moléculas apenas se alejan de su posición de equilibrio, los procesos de relajación que se ven afectados son los lentos que corresponden a los tiempos de relajación grandes (o terminales). Por ello, a medida que aumenta el peso molecular, dado que tanto los PBLs como los PBEs presentan tiempos de relajación terminales más grandes, ambos tipos de materiales relajan cada vez más lentamente. Las curvas de $G(t)$ de los polímeros lineales y en estrella lucen cualitativamente diferentes, en concordancia con las de los módulos dinámicos, debido al efecto del tiempo de relajación de las ramas (ver Sección 4.2.1).

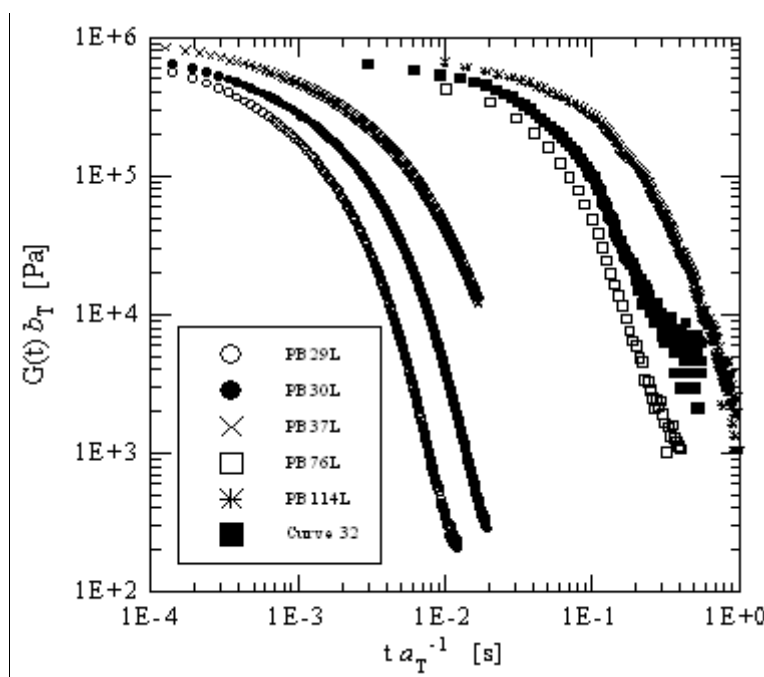


Figura 4.36 - Módulo de relajación lineal de los PBLs a 27°C.

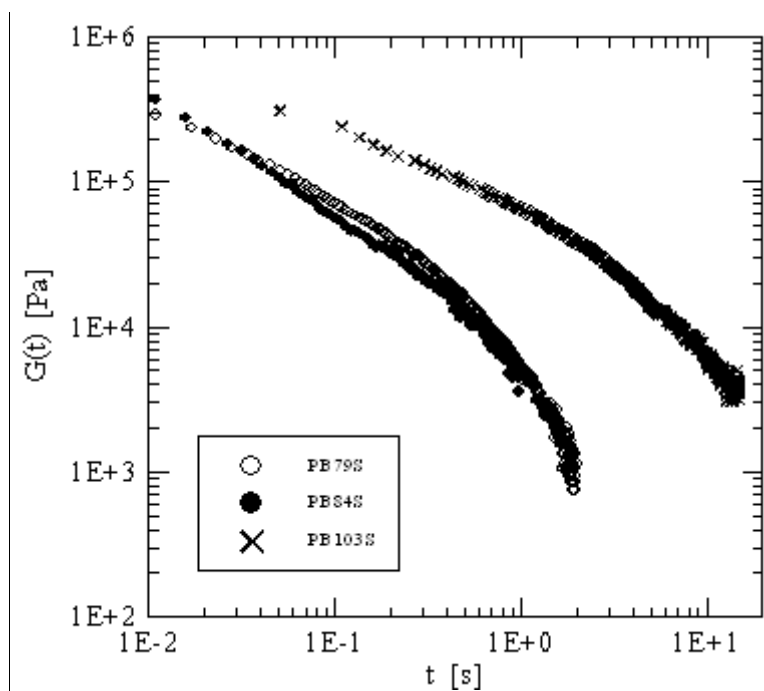


Figura 4.37 - Módulo de relajación lineal de los PBEs a 27°C.

Al igual que ocurre con el resto de los ensayos transitorios aplicados, sólo en algunos polímeros fue posible medir los módulos de relajación que se alejan de la envolvente lineal. En la mayoría de los casos, las deformaciones súbitas aplicables resultan ‘pequeñas’ para los tiempos de relajación de los materiales en cuestión. La Fig. 4.38 muestra los módulos de relajación de los polímeros lineales de mayor peso molecular, PB85L y PB114L, medidos en dos ensayos de *step-strain* aplicando deformaciones relativamente grandes. Dentro del error experimental, las curvas se superponen muy bien, lo que indica que la respuesta de los materiales está dentro de sus respectivos rangos viscoelásticos lineales. En la Fig. 4.39 se puede observar el comportamiento del módulo de relajación de los tres PBEs de mayor peso molecular. En estos casos se puede ver el comienzo del comportamiento no-lineal con módulos de relajación que decrecen a medida que aumenta la deformación aplicada. El análisis de este comportamiento se continuará en el próximo Capítulo, al comentar los resultados de modelado de las propiedades reológicas.

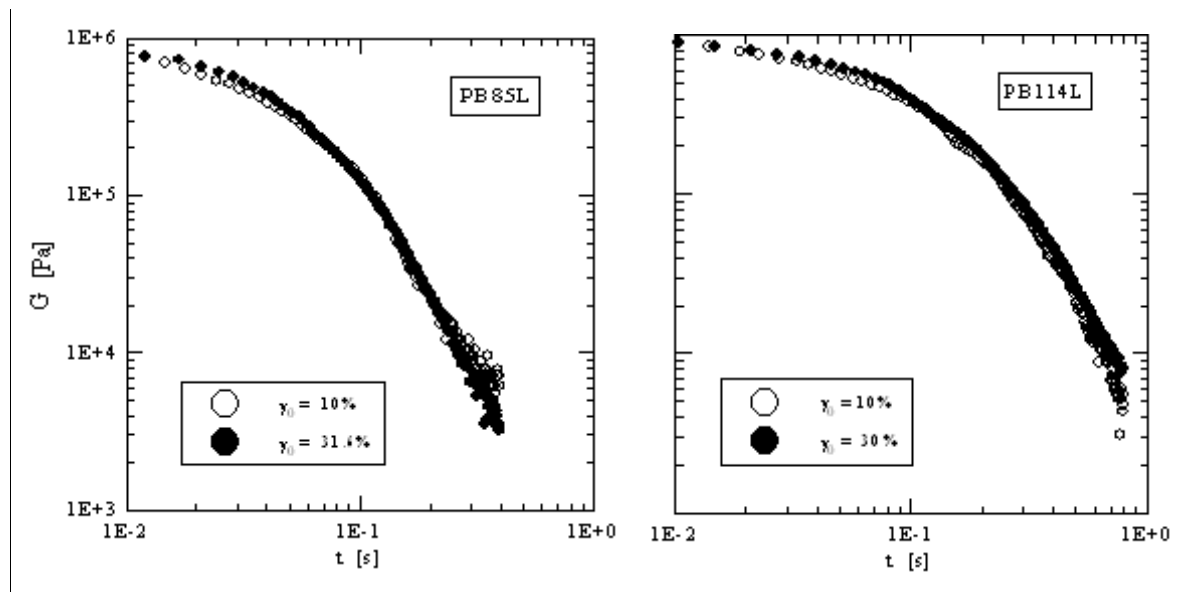


Figura 4.38 - Módulo de relajación de los polímeros lineales PB85L y PB114L a 27°C medidos aplicando distintas deformaciones.

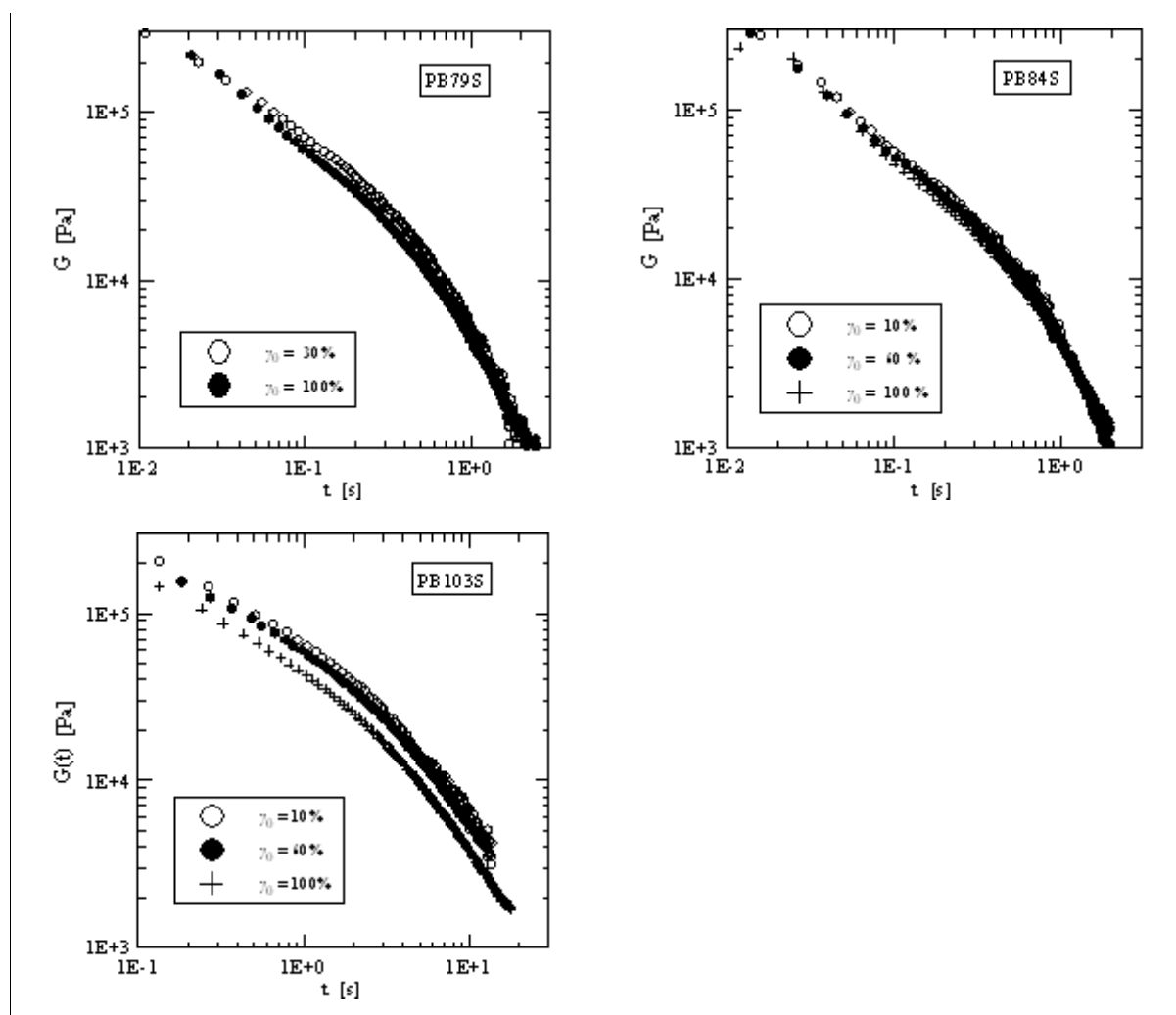


Figura 4.39 - Módulo de relajación de PBEs a 27°C obtenidos usando distintas deformaciones.

4.4 Conclusiones

Comportamiento dinámico de los polibutadienos lineales

- Los PBLs sintetizados presentaron comportamiento termo-reológicamente simple que permitió construir curvas maestras de los módulos dinámicos a partir de datos obtenidos entre -75 y 80°C .
- Las curvas maestras de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ se obtuvieron usando factores de corrimiento a_T , que presentan una dependencia de tipo WLF con la temperatura con coeficientes C_1 y C_2 cuyos valores están de acuerdo con los reportados en la literatura, y factores de corrimiento b_T , que responden al modelo de *Rouse* y de *Rouse simplificado*.
- La dependencia de η_0 con el peso molecular es de tipo potencial. Los exponentes calculados usando los pesos moleculares determinados por LALLS y V.I. son 3.62 y 3.59 respectivamente (cercaos al valor 3.4-3.5 reportado en la literatura). Sin embargo, al usar los pesos moleculares obtenidos por GPC el exponente resultante es mayor a 4. No fue posible establecer el origen de esta discrepancia.
- Los parámetros obtenidos o calculados a partir de las propiedades dinámicas, esto es, $G_N^0 = 1.33 \pm 0.06 \times 10^6 \text{ Pa}$ (estimado como $3.56 \times G''_{\text{max}}$), $J_e^0 = 1.90 \pm 0.38 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$, $G_N^0 J_e^0 \approx 2.5$ y $\omega_{\text{max}} \eta_0 / G_N^0 = 0.8 \pm 0.12 \text{ Pa}$ (todos a $T_0 = 27^{\circ}\text{C}$), están de acuerdo con los valores reportados en la literatura. El peso molecular entre entrelazamientos promedio que se obtiene es de 1850 g/mol .

Comportamiento dinámico de los polibutadienos en estrella

- Los polímeros en estrella también presentaron comportamiento termo-reológicamente simple por lo que se pudo construir curvas maestras de los módulos dinámicos a partir de los datos medidos entre -75 y 80°C .
- Los factores de corrimiento a_T calculados al construir las curvas maestras tienen comportamiento tipo WLF con la temperatura. Sin embargo, los valores de las constantes C_1 y C_2 resultaron algo mayores que las de los polímeros lineales que fueron utilizados para su síntesis. Esta diferencia entre los factores de corrimiento de los PBEs y los PBLs tiene una dependencia exponencial con la temperatura (proceso tipo Arrhenius). La energía de activación en exceso E^* asociada a la estructura ramificada de este modelado es proporcional al número de entrelazamientos por ramas a través de un coeficiente de proporcionalidad

Λ que resultó algo menor que el reportado por Carella y colaboradores (1986) tal vez debido a una subestimación del valor de M_e de los materiales ramificados y/o al efecto de dilución del material lineal remanente, tal como plantea Adams *et al.* (1996).

- Al igual que con los factores de corrimiento a_T , la dependencia de los factores b_T con la temperatura es más pronunciada que en los PBLs. El *modelo de Rouse* simplificado, que no tiene en cuenta la dependencia de la densidad con la temperatura, es el que mejor predice los valores de b_T .
- La viscosidad a velocidad de corte nula de los PBEs varía más rápidamente con el peso molecular que la de los PBLs. La dependencia de η_0 de los PBEs con el peso molecular es correctamente predicha por el *modelo de Pearson y Helfand* ($\eta_0 = (M_a/M_e)^b e^{v'M_a/M_e}$) con $b=0.5$ y $v'=0.46$, valor similar pero más pequeño que el presentado en la literatura. Como ocurre con el coeficiente de activación, un motivo que justifica el relativamente bajo valor de v' es la posible subestimación de M_e .
- El *módulo de plateau* G_N^0 determinado por integración de las región debajo de las curvas de G'' , resulta apenas mayor que el de los PBLs. Dado los errores asociados a la integración numérica y a los errores experimentales asociados a una mayor incertidumbre en la apreciación del espectro de relajación de los materiales en estrella, se considera que el módulo de *plateau* de las estrellas es esencialmente el mismo que el de los materiales lineales. Esto implica además que el peso molecular entre entrelazamientos M_e de los materiales ramificados de este estudio es el mismo que el de los materiales lineales.
- La capacidad recuperable de estado estacionario, J_e^0 , de los PBEs resulta proporcional al peso molecular con una muy buena coincidencia con la predicción del *modelo de Rouse-Ham*.

Influencia de la presencia de polibutadieno lineal precursor en las propiedades dinámicas de los polibutadienos en estrella

- Los resultados de la caracterización molecular de los PBEs permitieron estimar la presencia de un 6 a un 15% en peso de PBL precursor. Para ello se consideró el PB79S (que es el que posee mayor cantidad de polímero lineal) y se prepararon dos mezclas de este polímero con 5 y 10% en peso de su PBL precursor respectivamente. De esta manera se pudieron analizar las propiedades de las tres 'mezclas' junto con las del PBL, estimar por extrapola-

ción las del material en estrella ‘puro’, y comparar su comportamiento con el del PBE sintetizado. El comportamiento de las dos mezclas preparadas es equivalente al de los PBEs (que poseen restos de PBL).

- Las dos mezclas preparadas presentaron menores energía de activación en exceso E^* (que surge al analizar la diferencias entre los valores de a_T de las mezclas respecto del PBL precursor) y menores factores de proporcionalidad con el número de entrelazamientos por rama, Λ (aunque los valores calculados tengan mayor error dado que se usaron rangos menores de temperatura en la caracterización de las mezclas). Este comportamiento es consistente con un proceso de dilución de las estrellas.
- Los valores de $\log \eta_0$ del PBE, las mezclas y el PBL caen exactamente sobre una recta cuando se los presenta en función de la concentración de PBL, es decir que responden a una regla de mezclado logarítmica. De esta manera se puede predecir el valor de η_0 del material en estrella ‘puro’ y, asumiendo que la regla de mezclado logarítmica es válida también para el resto de los PBEs, se pudo calcular la viscosidad a velocidad de corte nula de los cuatro materiales en estrella. El ajuste de estos datos con el *modelo de Pearson y Helfand* lleva a un valor de v' de 0.48, que es mayor que el calculado directamente de los datos de los PBEs pero aún bajo, seguramente debido a la subestimación de M_e .
- Nada se puede concluir respecto de la dependencia de J_e^0 con la concentración de PBL ya que se necesitaría contar con un número mayor de mezclas en un rango más amplio de concentraciones de PBL.
- Los parámetros asociados a la zona del *plateau*, G''_{\max} y ω_{\max} , son muy similares en los cuatro materiales (PBE, dos mezclas y PBL). Este comportamiento está de acuerdo con el hecho de que en este rango de velocidades de deformación, los procesos de relajación que se ven afectados son los correspondientes a segmentos de cadenas y estructuras moleculares relativamente pequeñas, que resultan equivalentes en todos los materiales, independientemente de su arquitectura molecular a gran escala.

Comportamiento en flujo de corte en estado estacionario

- En este flujo, la respuesta reológica de los PBLs prácticamente no se separa del comportamiento lineal, es decir, $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ prácticamente no se alejan de los valores de η_0 y Ψ_{10} a medida que $\dot{\gamma}$ aumenta. Esto se debe a que los pesos moleculares de los PBLs investigados no son demasiado altos, por lo que sus tiempos de relajación terminales son bajos para el

rango de velocidades de deformación que se puede cubrir con los reómetros usados.

- Los PBEs poseen tiempos de relajación mayores que los PBLs, por lo que en el caso de estos polímeros se llega a apreciar una disminución, sobre todo de la viscosidad, con el aumento de $\dot{\gamma}$ (comportamiento *shear-thinning*).
- Todos los materiales cumplen con las reglas de Laun y de Cox-Merz, al menos dentro del rango de condiciones experimentales cubierto. Sólo algunos PBEs presentan una disminución más brusca de las funciones viscométricas a altas velocidades de deformación que las funciones dinámicas equivalentes calculadas según estas reglas.
- La función $J_s = \Psi_1(\dot{\gamma})/2\eta(\dot{\gamma})^2$ es prácticamente invariante para todos los PBLs (no varía ni con $\dot{\gamma}$ ni con M) y es constante respecto de la velocidad de deformación. En el caso de los PBEs varía ligeramente con M (pero no con $\dot{\gamma}$). Los comportamientos de este parámetro, e incluso sus valores, son análogos a los de J_e^0 para cada tipo de material.

Comportamiento en inserción de flujo de corte

- Coincidiendo con los resultados de estado estacionario, la respuesta reológica de los PBLs en los flujos transitorios prácticamente no se separa del comportamiento lineal. No obstante se puede observar que:
 - a bajas velocidades de corte, el tiempo para llegar al estado estacionario es aproximadamente tres veces el tiempo de relajación terminal (λ_0),
 - sólo en el caso de los dos materiales de mayor peso molecular se pudo obtener algunas curvas de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ relativamente alejadas de la envolvente lineal,
 - en algunas de estas curvas se pudo estimar las deformaciones de separación de esta envolvente ($\gamma_d \sim 0.4$) y de generación de una tensión de corte máxima ($\gamma_{\max} \sim 1.7$), aunque estos resultados no dejan de ser una estimación ya que corresponden a tiempos muy pequeños (fracciones pequeñas de un segundo),
 - no se pudo analizar el comportamiento no-lineal del primer coeficiente de tensión normal porque las curvas de $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t)$ obtenidas no muestran una separación apreciable respecto de la envolvente.
- En los PBEs fue posible obtener mediciones de viscosidad que se separan claramente de la envolvente lineal de $\eta^+(t)$, al menos en los tres materiales de mayor peso molecular, y curvas del primer coeficiente de tensión normal que sólo comienzan a separarse de la

envolvente. En estos materiales se observa que:

- los sobrepicos de tensión de corte son bien nítidos,
- la deformación a la que se produce la separación de la envolvente lineal es constante y aproximadamente igual a 0.9, coincidiendo con resultados de la bibliografía,
- la deformación en la que aparece el sobrepico de tensión de corte (producto de la velocidad de deformación aplicada y el tiempo al que se produce el sobrepico) aumenta con la velocidad de corte ($\gamma_{\max,S} \sim \dot{\gamma}_0^p$ con $p \approx 0.15$) y es prácticamente independiente del peso molecular.
- a medida que la velocidad de deformación aumenta, los sobrepicos se dan a tiempos menores y tienen mayor intensidad, siendo $\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-0.57}$, lo cual se asemeja al comportamiento de varios sistemas modelo analizados en la literatura.
- sólo en el caso del PBE de mayor peso molecular se pudo observar más claramente la separación de $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t)$ de la envolvente pero las velocidades de corte no fueron lo suficientemente grandes como para llegar a medir sobrepicos en la primera diferencia de tensión normal en el rango de medición del reómetro.

Comportamiento en ensayos de desplazamiento súbito

- El módulo de relajación lineal, $G(t)$, varía con el peso molecular de la forma esperada, es decir, cuanto mayor es el peso molecular tanto de los PBLs como de los PBEs el polímero relaja más lentamente, de acuerdo con tiempos de relajación terminal cada vez más grandes.
- Las curvas de $G(t)$ de los PBEs resultan cualitativamente diferentes a las de los PBLs, presentando una región, previa a la caída brusca a tiempos grandes, que evidencia la presencia de un proceso de relajación adicional, no presente en los polímeros lineales.
- Al igual que ocurre con el resto de los flujos transitorios, sólo en los PBEs de mayor peso molecular fue posible observar el inicio del comportamiento no-lineal del módulo de relajación, medidas de $G(\gamma_0, t)$ que decrecen con el aumento de γ_0 y se separan de la envolvente dada por $G(t)$.

4.5 Referencias

- Adams, C.H.; Hutchings, L.R.; Klein, P.G.; McLeish, T.C.B.; Richards, R.W. *Macromolecules*, **29**, 5717 (1996).
- Archer, L.A.; Sanchez-Reyes, J.; Juliani *Macromolecules*, **35**, 10216 (2002).

- Auhl, D.; Ramirez, J.; Likhtman, A.E.; Chambon, P.; Fernyough, C. *J.Rheol.*, **52**, 801 (2008).
- Baumgaertel, M.; De Rosa, M.E.; Machado, J.; Masse, M.; Winter, H.H. *Rheol. Acta*, **31**, 75 (1992).
- Boukany, P.E.; Wang, S.Q. *J. Rheol.*, **52**, 957 (2008).
- Boukany, P.E.; Wang, S.Q.; Wang, X. *J. Rheol.*, **53**, 617 (2009).
- Bueche, F. *J. Chem. Phys.*, **40**, 484 (1964).
- Carella, J.M. *Rheological Properties of Linear and Star-branched Model Polymers. Polybutadienes and Hydrogenated Polybutadienes*, Ph.D. Thesis in Chemical Eng. (Northwestern Univ., EEUU, 1982).
- Carella, J.M.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **17**, 2775 (1984).
- Carella, J.M.; Gotro, J.T.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **19**, 659 (1986).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Funk, W.G.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **24**, 3873 (1991).
- Daniels, D.R.; McLeish, T.C.B.; Crosby, B.J.; Young, R.N.; Fernyhough, C.M. *Macromolecules*, **34**, 7025 (2001).
- De Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell Univ. Press, Londres, 1979).
- Doi, M.; Edwards, S.F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **74**, 1802 (1978).
- Doi, M.; Edwards, S.F. *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1986).
- Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3ra. ed. (John Wiley & Sons, N.Y., 1980).
- Fetters, L.J.; Kiss A.D.; Pearson, D.S.; Quack, G.F.; Vitus F.J. *Macromolecules*, **26**, 647 (1993).
- Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Richter, D.; Witten, T.A.; Zirquel, A. *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).
- Flory, P.J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Wiley-Interscience, N.Y., 1969).
- Graessley, W.W. *Macromolecules*, **15**, 1164 (1982).
- Graessley W.W.; Roovers, J. *Macromolecules*, **12**, 959 (1979).
- Graessley W.W.; Edwards, S.F. *Polymer*, **22**, 1329 (1981).
- Hadjichristidis, N.; Roovers, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2521 (1974).
- Hadjichristidis, N.; Roovers, J. *Polymer*, **26**, 1087 (1985).
- Inoue, T.; Yamashita, Y.; Watanabe, H. *Macromolecules*, **37**, 4317 (2004).
- Islam, M.T.; Juliani; Archer, L.A.; Varshney, S.K. *Macromolecules*, **34**, 6438 (2001).
- Islam, M.T.; Archer, L.A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**, 2275 (2001)
- Islam, M.T.; Sanchez-Reyes, J; Archer, L.A. *Rheol. Acta*, **42**, 191 (2003).
- Klein, J. *Macromolecules*, **19**, 105 (1986).
- Kraus G.; Gruver, J.T. *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 800 (1969).
- Larson, R.G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, N.Y., 1999).
- Lee, J.H.; Archer, L.A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **29**, 3501 (2002).
- Lee, J.H.; Fetters, L.J.; Archer, L.A., Halasa, A.F. *Macromolecules*, **38**, 3917 (2005).
- Levine, A.J.; Milner, S.T. *Macromolecules*, **31**, 8623 (1998).
- Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Fetters, L.J; Xenidou, M; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Lyon; M.K.; *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002).
- Marin, G.; Menezes E.; Raju, V.R.; Graessley, W.W. *Rheol. Acta*, **19**, 462 (1980).
- Mays, J.W.; Hadjichristidis, N; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2553 (1986).
- Menezes, E.V.; Graessley, W.W. *Rheol. Acta.*, **19**, 38 (1980).
- Menezes, E.V.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1817 (1982).
- Milner, S.T.; McLeish, T.C.B. *Macromolecules*, **30**, 2159 (1997).

- Milner, S.T.; McLeish, T.C.B. *Macromolecules*, **31**, 7479 (1998).
- Osaki, K.; Takatori, E.; Kurata, M.; Tsunashima, Y.; Kurata, M. *Macromolecules*, **20**, 525 (1987).
- Osaki, K.; Takatori, E.; Kurata, M.; Watanabe, H.; Yoshida, H.; Kotaka, T. *Macromolecules*, **23**, 4392 (1990).
- Palade, I.O.; Verney, V.; Attané, P. *Macromolecules*, **28**, 7051, (1995).
- Park, S.J.; Larson, R.G. *J. Rheol.*, **47**, 199 (2003).
- Pearson, D.S.; Helfand E. *Symp. Faraday Soc.*, **18**, 189 (1983).
- Pearson, D.S.; Helfand E. *Macromolecules*, **17**, 888 (1984).
- Pérez, J., *Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente*, Tesis doctoral (Universidad Nacional del Sur, 2003)
- Pryke, A.; Blackwell, R.J.; McLeish, T.C.B.; Young, R.N. *Macromolecules*, **35**, 467 (2002).
- Quack, G.; Fetters, L.J. *Polym. Prepr.*, **18**, 558 (1977).
- Raju, V.R.; Rachapudy, H.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1979 (1979).
- Raju, V.R.; Menezes E.; Marin, G.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **14**, 1668 (1981).
- Ravindranath, S.; Wang, S.Q. *J. Rheol.*, **52**, 681 (2008).
- Richter, D.; Farago, B.; Butera, R.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Ewen, B. *Macromolecules*, **26**, 795 (1993).
- Rocheffort, W.E.; Smith, G.G.; Rachapudy, H.; Raju, V.R.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1197 (1979).
- Ronca, G. *J. Chem. Phys.*, **79**, 1031 (1983).
- Roovers, J. *Polymer*, **26**, 1091 (1985).
- Roovers, J. *Polym. J. (Tokio)*, **18**, 153 (1986).
- Roovers, J. *Macromolecules*, **20**, 148 (1987).
- Sanchez-Reyes, J.; Archer, L.A. *J. Rheol.*, **47**, 469 (2003)
- Struglinsky M.J.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **18**, 2630 (1985).
- Struglinsky M.J.; Graessley, W.W.; Fetters, L. J. *Macromolecules*, **21**, 783 (1988).
- Tezel, A.K.; Leal, L.G.; McLeish, T.C.B. *Macromolecules*, **38**, 1451 (2005).
- Tezel, A.K.; Leal, L.G. *Macromolecules*, **39**, 4605 (2006).
- Tezel, A.K.; Oberhauser, J.P.; Graham, R.S.; Jagannathan, K.; McLeish, T.C.B.; Leal, L.G. *J. Rheol.*, **53**, 1193 (2009).
- Utracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology* (Hanser, Munich, 1990) .
- Utracki, L.A.; Roovers, J. *Macromolecules*, **6**, 366 (1973).
- Villar, M.A.; Failla, M.D.; Quijada, R.; Santos Mauler, R.; Vallés, E.M.; Barrera Galland, G.; Quinzani, L.M. *Polymer*, **42**, 9269 (2001).
- Wagner, M. H.; Meissner, J. *Macromol. Chemie*, **181**, 1533 (1980).
- Wang, S.; Wang, S-Q.; Halasa, A.; Hsu, W-L. *Macromolecules*, **36**, 5355 (2003).

Capítulo V

Modelado del Comportamiento Reológico de Polibutadienos Lineales y en Estrella

Los resultados experimentales presentados en el Capítulo IV fueron analizados utilizando diversas ecuaciones constitutivas de manera de establecer la dependencia de los parámetros de ajuste de esos modelos con la estructura molecular de los polímeros modelo y comparar sus predicciones. Los modelos seleccionados para el análisis son: el modelo diferencial empírico de *White y Metzner*, el modelo diferencial de *Giesekus* basado en teoría cinética para soluciones diluídas, el modelo diferencial de *Phan-Thien y Tanner* basado en teoría de redes, y el modelo integral de *Wagner* basado también en teoría de redes.

Prácticamente todos estos modelos se reducen al modelo de *Maxwell* en el límite de deformaciones muy pequeñas (excepto el modelo de *White y Metzner*), por lo que comparten las mismas predicciones viscoelásticas lineales. Por ello se realizó en primer lugar el ajuste de los módulos dinámicos al modelo de *Maxwell* de multimodos, de manera de obtener el espectro de relajación $\{\eta_i, \lambda_i\}$ que describe el comportamiento viscoelástico lineal de cada material, al menos en el rango de condiciones experimentales cubierto. Estos resultados se discuten en la primera Sección de este Capítulo.

Por otra parte, cada modelo posee una serie de parámetros que corresponden a los términos específicos del modelo asociados a comportamientos no-lineales. Estos coeficientes se ajustaron usando las funciones viscométricas determinadas en los ensayos de flujo de corte en estado estacionario. Una vez calculados los coeficientes lineales y no-lineales de cada modelo se pudo comparar sus predicciones con las funciones materiales determinadas experimentalmente y con los parámetros reológicos calculados, tales como el tiempo de relajación terminal, la viscosidad a velocidad de corte nula, el módulo de *plateau*, y la capacidad recuperable de estado estacionario. Los resultados del modelado con las distintas ecuaciones constitutivas y el análisis de los resultados se presenta en las Secciones 5.2 y 5.3.

5.1 Viscoelasticidad lineal

5.1.1 Polibutadienos Lineales

Los espectros de relajación discretos de los PBLs y PBEs se determinaron usando el procedimiento descrito en la Sección 2.6.4. Para ello se eligió minimizar la suma de las diferencias al cuadrado entre los logaritmos de los módulos medidos (G'_k y G''_k) y los calculados con las ecs. (2.69) a la correspondiente frecuencia ω_k , tal como lo expresa las ec. (2.70). Esto es, para cada material se minimizó la suma de funciones:

$$F_k = [\log G'_k - \log G'(\omega_k)]^2 + [\log G''_k - \log G''(\omega_k)]^2 \quad k = 1, \dots, N \quad (5.1)$$

donde N es el número de datos experimentales considerado. Se decidió trabajar con la expresión logarítmica en lugar de la lineal usada por Papanastasius y colaboradores (1983) porque cada conjunto de datos experimentales que se debe ajustar contempla números que difieren entre si en varios órdenes de magnitud. El uso de expresiones logarítmicas asegura que se trabaja con números del mismo orden de magnitud, y esto mejora la convergencia del método de minimización que se use (Quinzani *et al.*, 1990). El ajuste se hizo sobre el conjunto de datos correspondientes a las curvas maestras de los módulos dinámicos de cada polímero a la temperatura de referencia (Figs. 4.1, 4.2, 4.9 y 4.10).

El método de minimización utilizado, el método de regresión no-lineal de Levenberg-Marquardt (Press *et al.*, 1986), necesita valores iniciales de los coeficientes a ser ajustados, a partir de los cuales el programa comienza la iteración. La elección de los valores iniciales de η_i y λ_i es muy importante porque la convergencia del método no está asegurada para cualquier condición inicial. En este trabajo los valores fueron escogidos mediante un ajuste manual previo, eligiendo tiempos de relajación tal que los logaritmos de sus valores inversos estuvieran uniformemente distribuidos en el rango de $\log \omega$ cubierto experimentalmente con cada polímero.

En el caso del uso de espectros de relajación discretos, otro parámetro a decidir es el número de modos de relajación que se utilizarán, lo cual tiene una influencia directa en la bondad del ajuste logrado. El uso de pocos modos predice curvas 'ondeadas' de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ porque los tiempos de relajación quedan muy separados, mientras que el uso de muchos modos lleva a problemas de convergencia y superposición de valores de tiempos de relajación ajustados por el modelo. El criterio que se utiliza en este sentido es elegir la cantidad mínima de modos de relajación capaz de ajustar "suavemente" los datos experimentales.

Los polímeros modelo, obtenidos por polimerización aniónica, poseen espectros de relajación mucho más estrechos que los polímeros convencionales obtenidos con sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta e inclusive metalocénicos. De todas maneras, un solo modo de relajación no alcanza a modelar el comportamiento de los módulos dinámicos si éstos van más allá de la región terminal (Raju *et al.*, 1981). Como ejemplo, en la Fig. 5.1 se muestran los módulos dinámicos del polibutadieno lineal PB114L y las predicciones del modelo viscoelástico lineal de *Maxwell* (MM) de multimodos (ecs. (2.69)) con uno, dos y tres modos de relajación. El ajuste con un solo modo de relajación se realizó teniendo en cuenta sólo la región terminal (datos a frecuencias bajas, hasta el máximo en G''). Como se puede ver un sólo proceso de relajación captura muy bien la dinámica en toda esta región de velocidades de deformación. El ajuste con dos y tres modos se hizo considerando los datos de ambas regiones, la terminal y la de transición (datos desde frecuencias bajas hasta el mínimo en G''). Se puede observar que dos modos de relajación no son suficientes, pero que con tres modos de relajación ya se logra un ajuste razonable de los datos experimentales, incluso en la región de transición. Las prediccio-

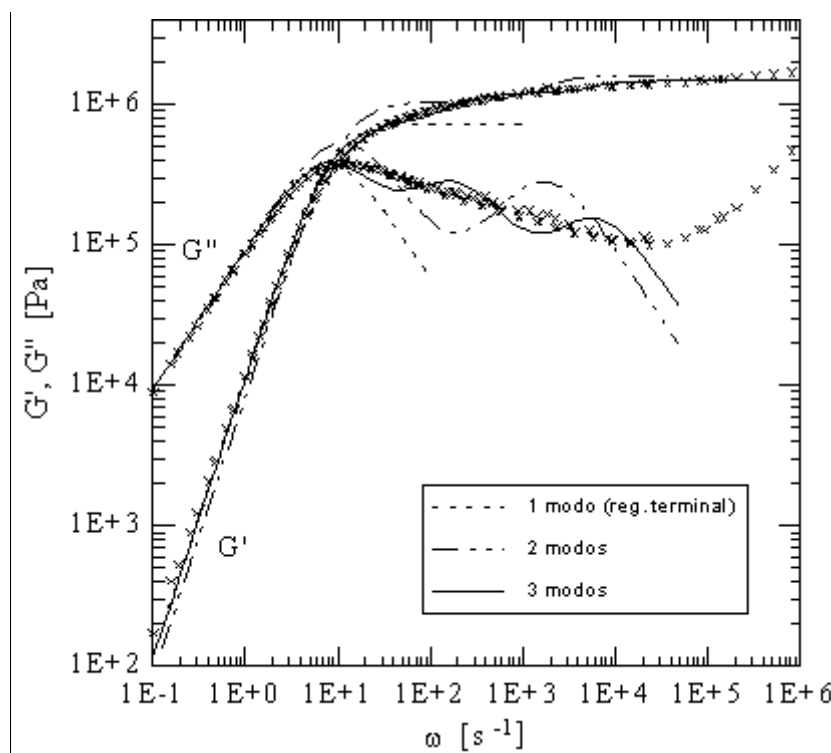


Figura 5.1 - Módulos dinámicos del PB114L a 27°C. Datos experimentales (×) y predicciones del MM con uno a tres modos de relajación.

nes del módulo viscoso de la región de transición de este material presenta ondulaciones que se podrían mejorar con el uso de un cuarto modo de relajación, pero las predicciones de G' son suficientemente buenas considerando sólo tres procesos de relajación.

En la Tabla 5.1 se presentan los coeficientes obtenidos del ajuste con un sólo modo de relajación de los módulos dinámicos de la región terminal de todos los PBLs. En el ajuste se consideraron los datos de los módulos elástico y viscoso obtenidos desde las frecuencias más bajas hasta el máximo del módulo de pérdida. En todos los casos se lograron ajustes de la calidad mostrada en la Fig. 5.1 para el PB114L. En la misma tabla se incluyen los parámetros viscoelásticos lineales η_0 y λ_0 determinados experimentalmente a 27°C ya presentados en la Capítulo IV.

Tabla 5.1 - Parámetros viscoelásticos lineales de los PBLs determinados experimentalmente y comparación con los parámetros calculados por ajuste del MM con un modo de relajación.

Polímero	Viscoelasticidad Lineal		MM (1 modo)	
	η_0 [Pa·s]	λ_0 [s]	η_1 [Pa·s]	λ_1 [s]
PB10L	1.69×10^1	3.7×10^{-5}	1.69×10^1	2.22×10^{-5}
PB29L	4.40×10^2	8.5×10^{-4}	4.52×10^2	7.32×10^{-4}
PB30L	6.80×10^2	1.7×10^{-3}	7.20×10^2	1.12×10^{-3}
PB37L	1.34×10^3	4.9×10^{-3}	1.49×10^3	2.47×10^{-3}
PB76L	2.43×10^4	4.2×10^{-2}	2.58×10^4	3.73×10^{-2}
PB85L	3.14×10^4	5.0×10^{-2}	3.26×10^4	4.47×10^{-2}
PB114L	8.58×10^4	1.3×10^{-1}	9.27×10^4	1.26×10^{-1}

Los parámetros calculados por el ajuste con el MM resultaron similares a los experimentales aunque se observa una sobre-estimación del valor de η_0 ($\eta_1 \geq \eta_0$) y una sub-estimación del valor de λ_0 ($\lambda_1 < \lambda_0$ para todos los PBLs). Esto es debido a que si bien los polímeros tienen una distribución muy angosta de pesos moleculares, la polidispersión que poseen produce un ligero alejamiento de los módulos dinámicos en la región terminal respecto del comportamiento teórico de $G' \sim \omega^{-2}$ y $G'' \sim \omega^{-1}$. Este comportamiento se ve acentuado en el PB37L, cuya pendiente de G' en función de ω en escala logarítmica es algo menor a la del resto de los PBLs. De todas maneras, la dependencia de η_1 y λ_1 con el peso molecular es análoga a la de los parámetros terminales obtenidos a partir del comportamiento límite de los módulos dinámicos a bajas

frecuencias. La viscosidad η_1 tiene un comportamiento potencial con el peso molecular ($\eta_1 \sim M^{3.66}$), y los valores de λ_1 en función de η_1 determinan una recta en un gráfico logarítmico cuya pendiente vale 0.991. Esto confirma que el tiempo de relajación terminal y la viscosidad a velocidad de corte nula correspondientes al MM con un modo de relajación escalan de igual manera con el peso molecular y de manera equivalente a los parámetros viscoelásticos lineales determinados experimentalmente.

Los módulos dinámicos de los polímeros lineales fueron modelados con el MM con múltiples modos de relajación de manera de lograr un buen ajuste de los módulos tanto en la región terminal como en la de transición (desde la frecuencia mínima cubierta experimentalmente hasta aquella en la que el módulo de pérdida comienza a ascender luego de haber pasado por un máximo y luego un mínimo). El uso de tres modos de relajación resultó suficiente para una descripción adecuada del comportamiento viscoelástico lineal de los polímeros. Es más, en el caso del material de menor peso molecular, el PB10L, sólo se necesitaron dos modos. Las Figs. 5.2 y 5.3 presentan, respectivamente, los módulos elástico y viscoso de los PBLs a 27°C (ya mostrados en las Figs 4.1 y 4.2), conjuntamente con las predicciones del MM de multimodos usando los espectros de relajación calculados para cada material. Como se puede observar el ajuste de los datos es muy bueno en la región terminal y adecuado en la región de transición. El módulo viscoso de la región de transición del material de mayor peso molecular (que ocupa más de tres décadas) es el que presenta más ondulaciones y, como se dijo, podría mejorarse con el uso de un cuarto modo de relajación.

En la Tabla 5.2 se presentan los espectros de relajación $\{\eta_i, \lambda_i\}$ de los PBLs determinados usando dos y tres modos de relajación. Los espectros que realizan un adecuado ajuste de los datos son los indicados en celdas coloreadas. A medida que disminuye el peso molecular, la zona de transición se hace más estrecha, haciendo que la cantidad de modos necesarios para ajustar el comportamiento viscoelástico lineal de los polímeros disminuya. Como se puede observar, los valores de η_1 y λ_1 del ajuste del PB10L con tres modos son muy similares a los del ajuste con dos modos, y λ_2 y λ_3 resultan prácticamente superpuestos (con valores ligeramente por encima y por debajo del λ_2 del ajuste con dos modos de relajación). Además, la suma de las viscosidades de estos dos modos es muy similar al valor de η_2 del ajuste con dos modos de relajación. Se deduce así que la dinámica lineal de este polímero en la zona de velocidades de deformación analizada experimentalmente queda razonablemente descrita por sólo dos tiempos de relajación característicos. En el resto de los PBLs los espectros consisten de tres modos de

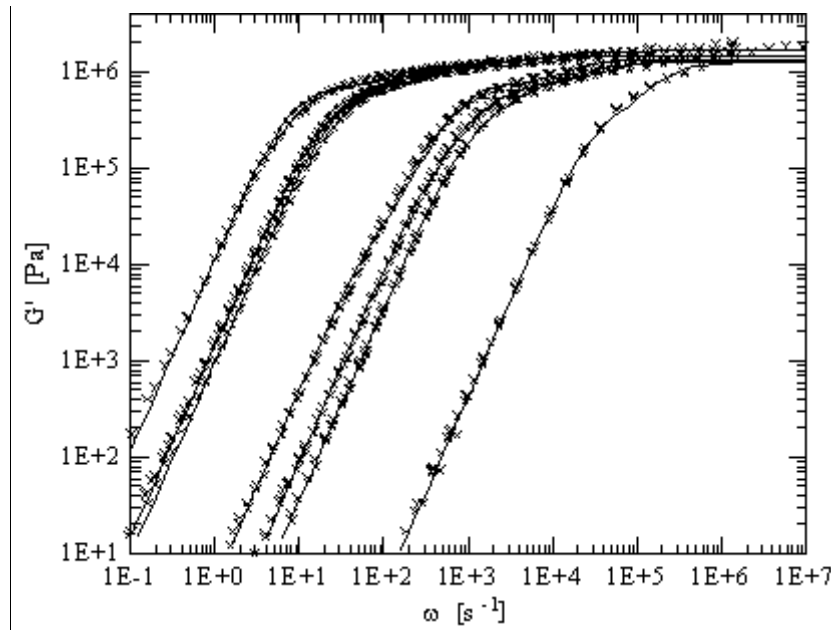


Figura 5.2 - Módulo elástico de los PBLs y predicciones del MM de multimodos usando los espectros de la Tabla 5.2 (celdas coloreadas).

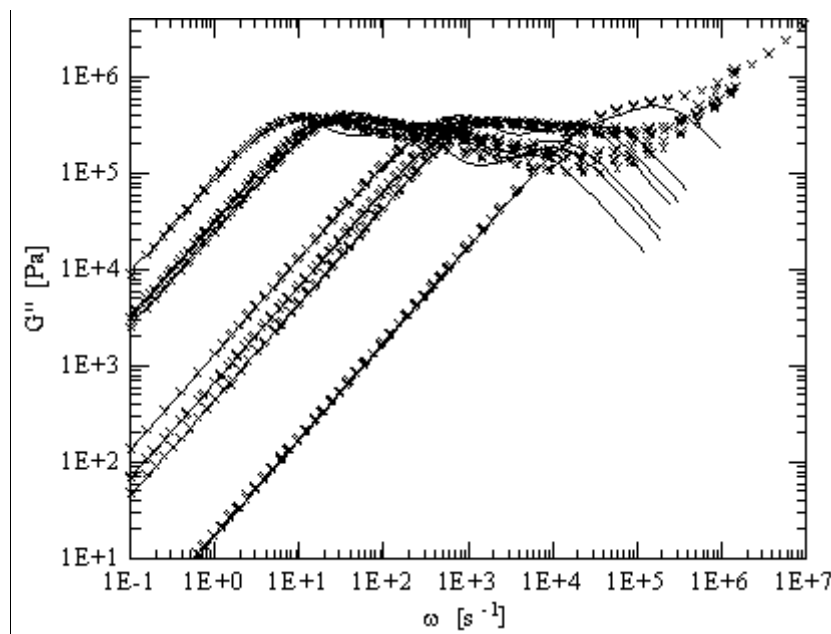


Figura 5.3 - Módulo elástico de los PBLs y predicciones del MM de multimodos usando los espectros de la Tabla 5.2 (celdas coloreadas).

Tabla 5.2 - Espectros de relajación discretos de los PBLs determinados por ajuste de los módulos dinámicos al MM de multimodos.

	Modo N°	Ajuste con 2 modos		Ajuste con 3 modos	
		η_i [Pa s]	λ_i [s]	η_i [Pa s]	λ_i [s]
PB10L	1	1.21×10^1	3.32×10^{-5}	1.23×10^1	3.28×10^{-5}
	2	5.53×10^0	5.76×10^{-6}	8.29×10^{-1}	8.53×10^{-6}
	3			4.47×10^0	5.09×10^{-6}
PB29L	1	4.39×10^2	7.48×10^{-4}	3.13×10^2	1.04×10^{-3}
	2	2.58×10^1	3.84×10^{-5}	1.25×10^2	2.58×10^{-4}
	3			1.08×10^1	2.11×10^{-5}
PB30L	1	6.76×10^2	1.23×10^{-3}	2.86×10^2	2.38×10^{-3}
	2	4.14×10^1	6.10×10^{-5}	3.68×10^2	6.09×10^{-4}
	3			1.98×10^1	3.69×10^{-5}
PB37L	1	1.41×10^3	2.69×10^{-3}	2.57×10^2	1.36×10^{-2}
	2	8.23×10^1	1.02×10^{-4}	1.05×10^3	1.43×10^{-3}
	3			3.32×10^1	5.46×10^{-5}
PB76L	1	2.72×10^4	2.82×10^{-2}	2.47×10^4	3.94×10^{-2}
	2	1.75×10^2	2.91×10^{-4}	1.38×10^3	2.68×10^{-3}
	3			2.85×10^1	8.76×10^{-5}
PB85L	1	3.44×10^4	3.45×10^{-2}	3.17×10^4	4.63×10^{-2}
	2	2.16×10^2	2.96×10^{-4}	1.50×10^3	2.65×10^{-3}
	3			3.29×10^1	8.20×10^{-5}
PB114L	1	9.48×10^4	8.97×10^{-2}	9.14×10^4	1.27×10^{-1}
	2	3.21×10^2	5.80×10^{-4}	2.87×10^3	5.89×10^{-3}
	3			4.42×10^1	1.59×10^{-4}

relajación distribuidos en la escala de tiempos cubierta en los experimentos. El intento de modelado con cuatro modos en los polímeros de mayor peso molecular produjo, en general, un efecto equivalente al del ajuste con tres del PB10L. Como ya se comentara, sólo en el caso del PB114L se podrían usar cuatro modos y, de esa manera, lograr una descripción menos ondulada del módulo viscoso en la región de transición (ver Figs. 5.1 y 5.3). Pero, siendo este el único beneficio, se decidió mantener sólo tres modos como en el resto de los PBLs.

En prácticamente todos los casos, el primer modo (el cual corresponde al proceso más lento de relajación de cada material, que domina la región terminal) es el más importante (tiene

el η_i más grande). El PB37L, que presentó un J_e^0 relativamente más alto que el resto de los PBLs, es nuevamente la excepción y no se lo considerará en el resto del análisis. Por otro lado, el tercer modo de relajación (el que corresponde al proceso más rápido de la región de ajuste considerada) se asemeja al tiempo de relajación de Rouse (ver Tabla 4.3) de relajación segmental. En la Fig. 5.4 se presenta los tiempos de relajación asociados a la dinámica de cada material frente al peso molecular M_v de los polímeros. El resultado del ajuste con un modelo potencial es:

$$\lambda_1 \sim M^{3.43} \qquad \lambda_2 \sim M^{1.95} \qquad \lambda_3 \sim M^{1.21}$$

donde para el primer modo se han considerado los seis polímeros pero para el segundo y el tercero se han considerado los cinco materiales que poseen tres modos de relajación característico en el rango experimental. Si se considera el segundo modo de relajación del PB10L conjuntamente con el resto de los 2dos. modos, resulta $\lambda_2 \sim M^{2.27}$, y si se lo considera conjuntamente con el resto de los 3ros. modos, resulta $\lambda_3 \sim M^{1.35}$. Como se puede ver la dependencia del primer modo de relajación con el peso molecular es similar a la del tiempo de relajación terminal determinado a partir del ajuste con un solo modo de relajación y a la del tiempo de relajación terminal determinado experimentalmente, mientras que los otros dos λ_k son mucho menos dependientes del peso molecular. En el caso de los espectros obtenidos usando dos modos de relajación, las tendencias y valores relativos de los coeficientes son similares a las comentadas, siendo la dependencia de los tiempos de relajación con el peso molecular $\lambda_1 \sim M^{3.34}$ y $\lambda_2 \sim M^{1.88}$.

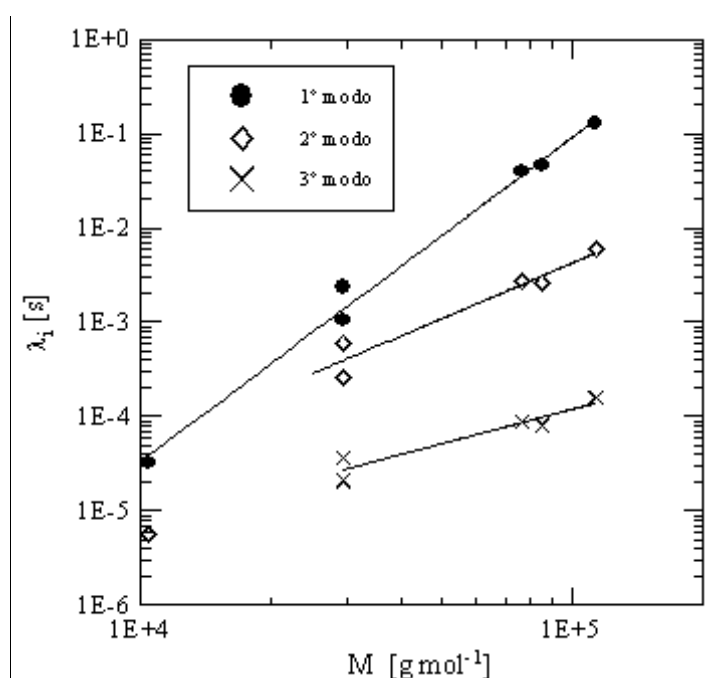


Figura 5.4 - Tiempos de relajación correspondientes a los distintos modos de relajación en función del peso molecular de los PBLs.

En la Fig. 5.5 se grafican los tiempos de relajación λ_i en función de los correspondientes η_i de todos los PBLs (la figura también incluye los coeficientes correspondientes a los PBEs que se comentarán más adelante). Para los polímeros lineales (simbolizados por cuadrados), se

puede observar que, independientemente del modo elegido, λ_i es directamente proporcional a η_i (la pendiente es de aproximadamente 1.0), lo que reafirma que ambos parámetros escalan de la misma manera con el peso molecular.

Los coeficientes de los espectros de relajación que describen la dinámica de cada polímero permiten calcular el tiempo de relajación terminal, λ_0 , la capacidad recuperable de estado estacionario, J_e^0 , y el módulo de *plateau*, G_N^0 , mediante:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \sum_i \eta_i & \lambda_0 &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\omega} \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} = \frac{\sum_i \eta_i \lambda_i}{\sum_i \eta_i} \\ J_e^0 &= \frac{\lambda_0}{\eta_0} = \frac{\sum_i \eta_i \lambda_i}{\left[\sum_i \eta_i \right]^2} & G_N^0 &= \lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = \sum_i \frac{\eta_i}{\lambda_i} \end{aligned} \quad (5.2)$$

En la Tabla 5.3 se presentan los parámetros viscoelásticos lineales calculados de esta forma. Los valores obtenidos resultan muy similares a los obtenidos directamente de los datos experimentales (Tablas 4.3 y 4.5) mostrando que los espectros de relajación discretos que se han calculado capturan razonablemente bien la dinámica molecular de los PBLs tanto en la región terminal como en la de transición. La viscosidad a velocidad de corte nula y el módulo de *plateau* calculados son, en la mayoría de los casos, algo mayores que los experimentales, mientras que el tiempo de relajación terminal, la capacidad recuperable de estado estacionario y el producto $J_e^0 G_N^0$ son un poco inferiores a los experimentales. Los valores promedio de G_N^0 , J_e^0 y $J_e^0 G_N^0$ resultan 1.41×10^6 Pa, 1.54×10^{-6} Pa⁻¹ y 2.2 respectivamente, asemejándose a los valores experimentales de 1.33×10^6 Pa, 1.90×10^{-6} Pa⁻¹ y 2.5 respectivamente (donde en ambos casos no se consideró el PB37L para el cálculo de J_e^0 y $J_e^0 G_N^0$). Como ya se comentara, el producto $J_e^0 G_N^0$ es una medida de la amplitud del espectro de relajación de un material (Raju y

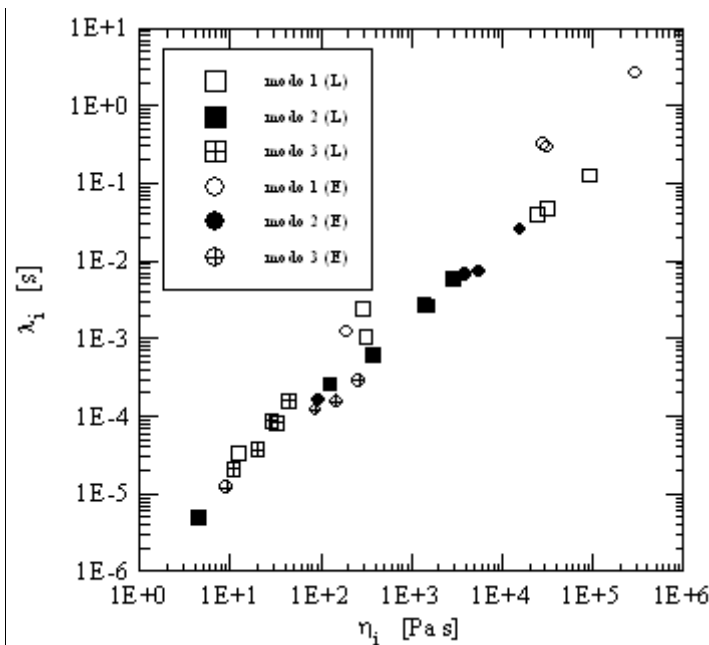


Figura 5.5 - Tiempos de relajación en función de las viscosidades de los espectros de relajación de los PBLs (cuadrados) y PBEs (círculos)

colab., 1981). El valor bajo de este producto determinado a partir de los espectros de relajación discretos, que a su vez es muy cercano al obtenido por extrapolación de los módulos dinámicos, coincide con el hecho que sólo se necesitan pocos modos de relajación para el ajuste del comportamiento dinámico de los PBLs (cabe destacar que para el PB37L el valor experimental del producto $J_e^0 G_N^0$ es de 4.94 y el obtenido por el MM es de 3.79).

Tabla 5.3 - Parámetros viscoelásticos lineales calculados a partir del espectro de relajación de la Tabla 5.2 (celdas coloreadas).

Polímero	τ_0 [Pa]	τ_0 [s]	$J_e^0 \times 10^6$ [Pa ⁻¹]	$G_N^0 \times 10^{-6}$ [Pa]	$J_e^0 G_N^0$
PB10L	1.76×10^1	2.46×10^{-5}	1.40	1.33	1.86
PB29L	4.49×10^2	7.98×10^{-4}	1.78	1.30	2.31
PB30L	6.74×10^2	1.34×10^{-3}	1.99	1.26	2.51
PB37L	1.34×10^3	3.73×10^{-3}	2.76	1.37	3.78
PB76L	2.61×10^4	3.74×10^{-2}	1.43	1.47	2.10
PB85L	3.32×10^4	4.43×10^{-2}	1.33	1.65	2.20
PB114L	9.43×10^4	1.23×10^{-1}	1.31	1.48	1.94

5.1.2 Polibutadienos en Estrella

Los módulos dinámicos de los PBEs fueron ajustados con el MM de multimodos siguiendo el mismo procedimiento que se usó con los materiales lineales. En la Fig. 5.6 se muestra, a modo de ejemplo, los datos del PB84S a 27°C y las predicciones que se obtienen usando un número creciente de modos de relajación, desde uno a cinco modos. Para el ajuste de uno y dos modos se han usado los datos de la región terminal (hasta el máximo en G'') mientras que para el ajuste con tres o más modos se han usado los datos hasta el mínimo en G'' . Al contrario que lo que sucede con los PBLs, en este caso el uso de un solo modo resulta totalmente inadecuado aún para la región terminal ya que existe al menos otro proceso de relajación relativamente lento, el de relajación de las ramas. El uso de dos modos, mejora sustancialmente el ajuste, sobre todo de G' , pero las predicciones aún no son muy buenas. El uso de tres modos, y aún cuando se ha extendido el rango de frecuencias ajustado, produce una mejora en las predicciones, inclusive de la región terminal. El efecto de ‘saturación’, en el que ya no se necesita agregar más modos de relajación para mejorar el ajuste, se logra en el caso del PB84S

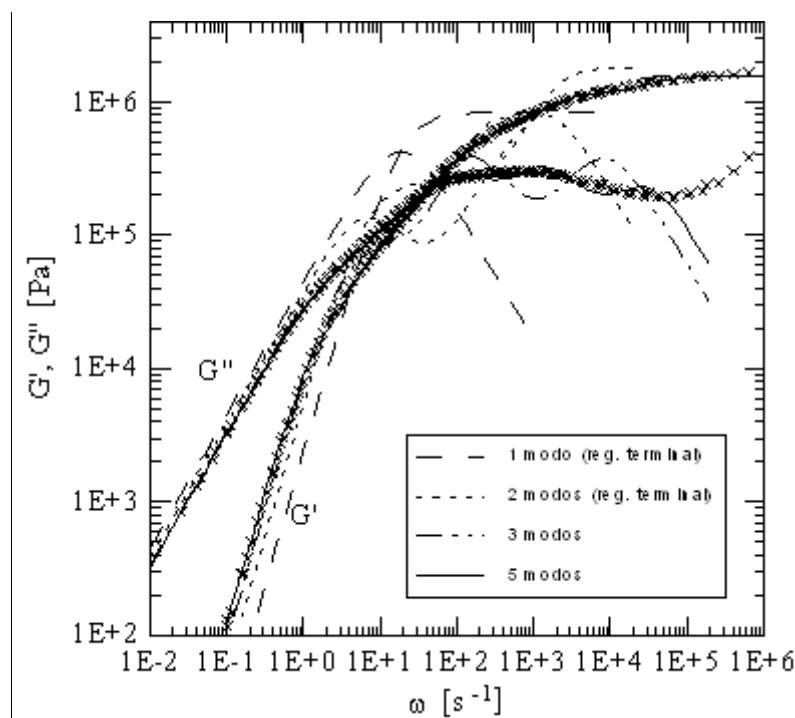


Figura 5.6 - Módulos dinámicos del PB84S. Datos experimentales (×) y predicciones del MM con distintos números de modos de relajación

al usar cinco modos. Los PBEs, al poseer una estructura molecular con nuevos mecanismos de relajación respecto de sus precursores lineales, necesitan de espectros de relajación con mayor número de modos de relajación para lograr un ajuste bueno en todo el rango de frecuencias cubierto.

Las Figs. 5.7 a 5.9, junto con la Fig. 5.6, presentan los módulos dinámicos de los PBEs a 27°C (ya mostrados en las Figs. 4.9 y 4.10) junto con las predicciones del modelo viscoelástico lineal usando los espectros de relajación calculados para cada material. Un buen ajuste se obtiene utilizando un máximo de tres modos en el caso del material de menor peso molecular y cinco modos en los otros tres. En el caso del PB103S se llega a calcular un espectro de seis modos sin producirse ‘saturación’ pero la mejora no es significativa (sobre todo en la región terminal) por lo que se mantiene el número de modos en cinco para la comparación con el resto de los materiales. Nuevamente, usando el número máximo de modos, el ajuste de los datos es muy bueno en la región terminal de cada polímero y adecuado en la región de transición.

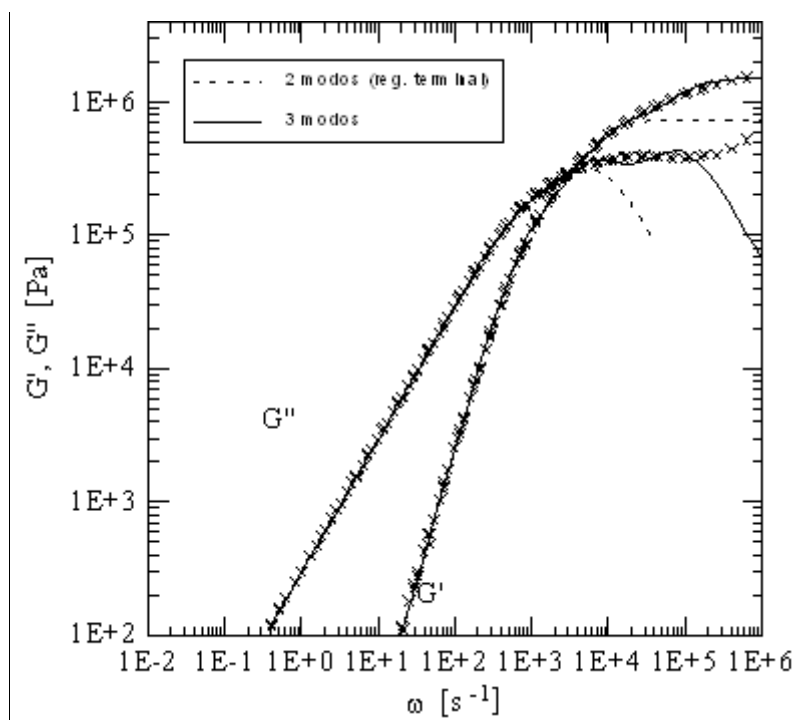


Figura 5.7 - Módulos dinámicos del PB30S. Datos experimentales (x) y predicciones del MM con distintos modos de relajación.

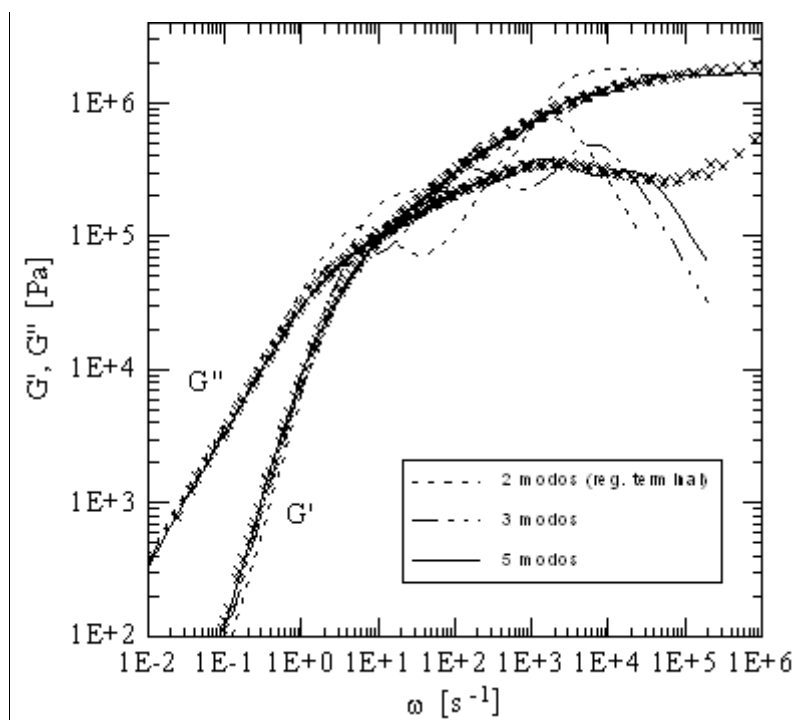


Figura 5.8 - Módulos dinámicos del PB79S. Datos experimentales (x) y predicciones del MM con distintos modos de relajación.

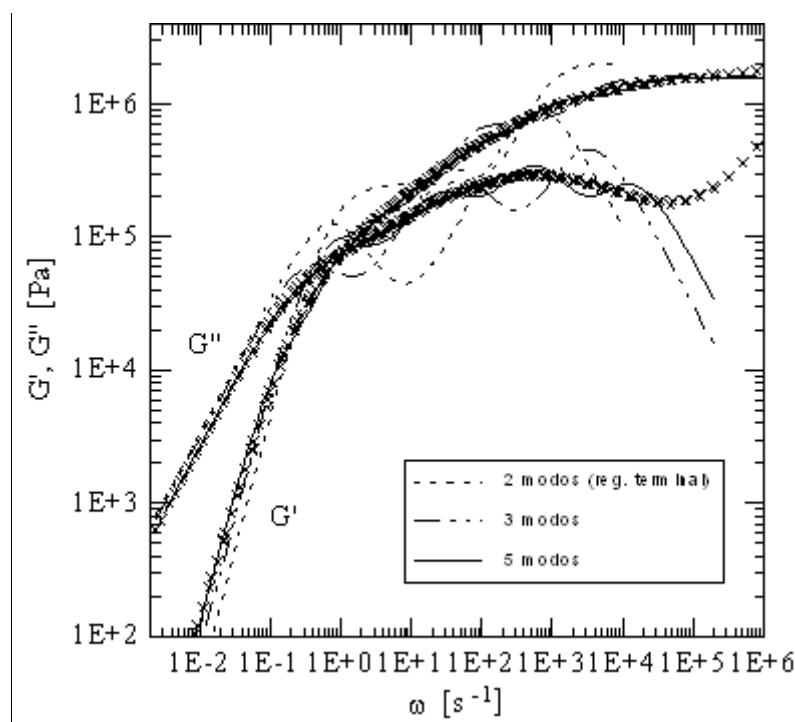


Figura 5.9 - Módulos dinámicos del PB103S. Datos experimentales (×) y predicciones del MM con distintos modos de relajación.

En la Tabla 5.4 se presentan los coeficientes de los espectros de relajación con tres, cuatro y cinco modos obtenidos del ajuste de los módulos dinámicos de los PBEs al MM de multimodos. En el caso del PB30S sólo se listan los coeficientes de los tres modos necesarios.

En forma similar al trabajo realizado con los espectros de los PBLs, se puede analizar la dependencia de los tiempos de relajación con el peso molecular de los PBEs. Para ellos se utilizan los espectros de relajación de tres modos que, aunque no son los óptimos, corresponden al número de modos común a los cuatro polímeros realizando un ajuste razonable, sobre todo de la región a bajas frecuencias, aún en el polímero de mayor peso molecular. En la Fig. 5.10 se muestran, en un gráfico logarítmico, los tiempos de relajación correspondientes a los espectros de tres modos en función del peso molecular de las estrellas. Además, en la misma figura se muestra el ajuste exponencial (líneas de rayas) y potencial (líneas llenas) de cada conjunto de datos. Los λ_1 y λ_2 , pero sobre todo los tiempos de relajación correspondientes al primer modo, parecen ajustar mejor a un modelo exponencial con el peso molecular (coincidiendo con el comportamiento de η_0 ya discutido en las Secciones 4.2.1 y 4.2.2.b). Sin embargo, dado el rango relativamente pequeño de pesos moleculares, el modelo potencial (líneas rectas en el gráfico logarítmico) no resulta demasiado inadecuado. Como es de esperar, la pendiente de $\lambda_1(M)$ es la

Tabla 5.4 - Espectros de relajación discretos de los PBEs determinados por ajuste de los módulos dinámicos al MM de multimodos.

Modo N°	Ajuste con 3 modos		Ajuste con 4 modos		Ajuste con 5 modos		
	η_i [Pa s]	λ_i [s]	η_i [Pa s]	λ_i [s]	η_i [Pa s]	λ_i [s]	
PB30S	1	1.96×10^2	1.21×10^{-3}				
	2	9.34×10^1	1.61×10^{-4}				
	3	9.16×10^0	1.19×10^{-5}				
PB79S	1	3.19×10^4	2.90×10^{-1}	2.61×10^4	4.10×10^{-1}	1.78×10^4	5.97×10^{-1}
	2	3.94×10^3	6.69×10^{-3}	7.48×10^3	2.82×10^{-2}	1.29×10^4	9.47×10^{-2}
	3	1.47×10^2	1.54×10^{-4}	8.97×10^2	1.32×10^{-3}	2.64×10^3	7.78×10^{-3}
	4			4.08×10^1	6.46×10^{-5}	4.05×10^2	6.37×10^{-4}
	5					2.25×10^1	4.37×10^{-5}
PB84S	1	2.82×10^4	3.23×10^{-1}	2.40×10^4	4.61×10^{-1}	1.51×10^4	7.41×10^{-1}
	2	5.50×10^3	7.22×10^{-3}	8.78×10^3	2.17×10^{-2}	1.25×10^4	1.06×10^{-1}
	3	8.74×10^1	1.20×10^{-4}	8.00×10^2	1.27×10^{-3}	4.68×10^3	9.77×10^{-3}
	4			2.16×10^1	4.75×10^{-5}	3.78×10^2	6.98×10^{-4}
	5					1.40×10^1	3.52×10^{-5}
PB103S	1	2.93×10^5	2.63×10^0	2.41×10^5	4.13×10^0	1.35×10^5	8.39×10^0
	2	1.58×10^4	2.55×10^{-2}	4.29×10^5	1.56×10^{-1}	1.21×10^5	9.14×10^{-1}
	3	2.62×10^2	2.91×10^{-4}	2.88×10^3	4.19×10^{-3}	1.36×10^4	3.74×10^{-2}
	4			6.34×10^0	1.12×10^{-4}	1.11×10^3	1.78×10^{-3}
	5					3.14×10^1	7.03×10^{-5}

Nota: en el caso del PB103S se llegan a necesitar seis modos para un buen ajuste de ambas regiones, la terminal y la de transición, siendo: $\eta_1=2.75 \times 10^4$, $\lambda_1=3.77 \times 10^2$, $\eta_2=1.94 \times 10^5$, $\lambda_2=2.88 \times 10^0$, $\eta_3=4.00 \times 10^4$, $\lambda_3=2.28 \times 10^{-1}$, $\eta_4=6.06 \times 10^3$, $\lambda_4=1.54 \times 10^{-2}$, $\eta_5=6.03 \times 10^2$, $\lambda_5=1.10 \times 10^{-3}$, $\eta_6=2.16 \times 10^1$, $\lambda_6=5.48 \times 10^{-5}$.

más grande y es inclusive mayor que para los polímeros lineales. Su valor es de 5.93 (coeficiente de correlación $R^2 = 0.996$). Este comportamiento del material en estrella estaría de acuerdo con la dependencia de tipo potencial (con un exponente cercano a 5) observada por Osaki y colaboradores (1990) (ver ec. (4.13)). Si bien existe acuerdo en que la dependencia de la viscosidad a velocidad de corte nulo (y del tiempo de relajación terminal) con el peso molecular de polímeros en estrella es de forma exponencial (ver ec. (4.3)) (Pearson y Helfand, 1984), el comportamiento de tipo potencial observado por Osaki y colaboradores ajusta adecuadamente los resultados experimentales en un rango estrecho de pesos moleculares. Es interesante destacar que si se usa el modelo potencial para ajustar los datos de viscosidad a velocidad de corte nula, ésta escala con la cantidad de entrelazamientos por rama con un exponente de 5 (R^2

= 0.977). Cabe recordar que en los polímeros en estrella J_e^0 ($= \rho / \rho_0$) varía linealmente con el peso molecular (significando que la dependencia del tiempo de relajación terminal con el peso molecular tiene un exponente que es mayor en una unidad que el de la viscosidad a velocidad de corte nula con el peso molecular).

El segundo y el tercer modo de relajación presentan una dependencia algo más débil con el peso molecular, pero aún mucho más fuerte que para los polímeros lineales. Las pendientes de las rectas en

la Fig. 5.10 son de 3.96 y 2.51 respectivamente (más parecidas a la dependencia del primer modo de relajación (la relajación terminal) de los polímeros lineales. Estos números deben considerarse en forma cualitativa y usarse sólo para visualizar tendencias e interpretar resultados, pero no como valores absolutos, ya que el rango de pesos moleculares abarcado es relativamente pequeño y, sobre todo, la exactitud o representatividad de los modos de relajación mayores es cada vez más débil (como lo muestra la necesidad de números mayores de modos para lograr descripciones adecuadas de los módulos dinámicos en la región de transición).

Para tratar de cuantificar y analizar el proceso de relajación correspondiente a las ramas de las estrellas, que es un proceso relativamente lento y que tiene un efecto notable en la región terminal, se ajustaron los módulos dinámicos de la región terminal de los PBEs con espectros de sólo dos modos de relajación (ver Tabla 5.4). A pesar de ser un ajuste pobre (ver Figs. 5.6 a 5.9), de esta manera se estaría separando las dos contribuciones más importantes, las correspondientes al proceso de relajación global de las moléculas (primer modo) del proceso de la relajación de las ramas (segundo modo). Cuando estos λ_i se analizan en función del peso molecular (ver Fig. 5.11), se los puede ajustar con un modelo potencial con un exponente de 5.71 para λ_1 y de 3.17 para λ_2 .

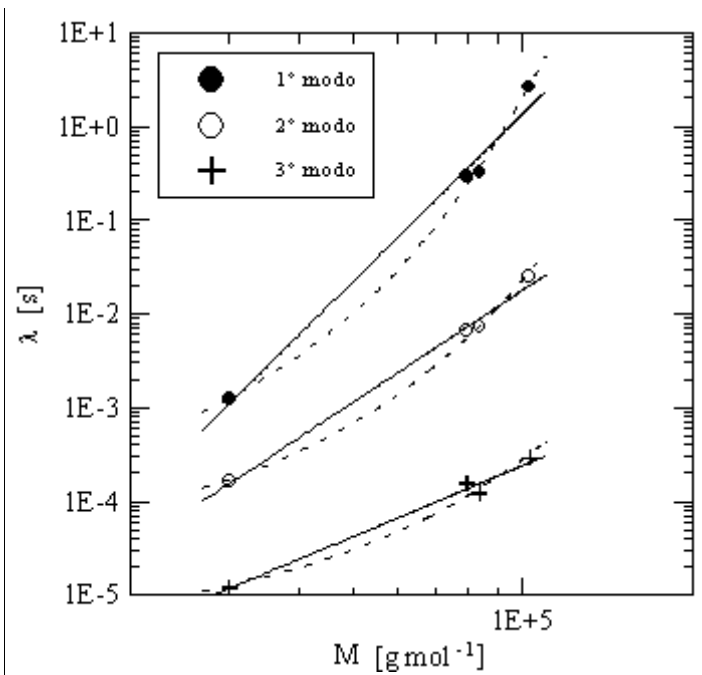


Figura 5.10 - Tiempos de relajación de los espectros de los PBEs con tres modos de relajación en función del peso molecular.

Como se comentara en el Cap. 4, Roovers (1985) mostró que el tiempo de relajación calculado a partir de la inversa de ω_{\max} coincide con el tiempo característico de la rama para retornar al equilibrio. Este tiempo varía con el cuadrado del número de entrelazamientos por rama y con el coeficiente de fricción monomérico como lo hace un proceso de tipo Rouse. El estudio de Roovers se basó en estrellas de 4 ramas de PB (M_w entre 45 y 400 kg/mol) y de PS (M_w entre 94 y 1,030 kg/mol). Por otro lado, Graessley y Roovers

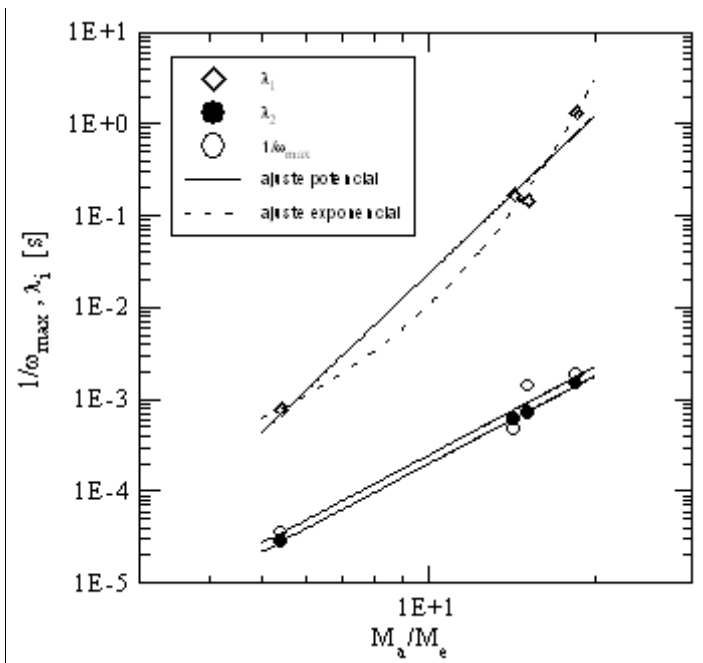


Figura 5.11 - Tiempos de relajación de los espectros de la región terminal de los PBEs basados en dos modos de relajación e inversa de la frecuencia de G''_{\max} en función del número de entrelazamientos por rama.

(1979), usando estrellas de PS de 4 y 6 ramas (M_w entre 93 y 1,300 kg/mol), encontraron que $1/\omega_{\max} \sim M_a^{2.85}$, mientras que Fetters y colaboradores (1993) observaron experimentalmente que $1/\omega_{\max} \sim M_a^{2.6}$ para estrellas de PI de 3 y 4 ramas (M_w entre 35 y 480 kg/mol).

Los valores de frecuencia máxima calculados para los cuatro PBEs del presente trabajo se incluyen en la Fig. 5.11 y resultan en $1/\omega_{\max} \sim M_a^{3.19}$. El exponente de este comportamiento potencial, aunque algo mayor que los resultados reportados con anterioridad, resulta igual a la dependencia que presenta el segundo modo de relajación de las estrellas, además de ser los valores de λ_2 muy similares a los de $1/\omega_{\max}$. De esta manera se confirma que el segundo modo de relajación de las estrellas calculado por ajuste de la región terminal de las estrellas con dos modos es representativo del modo de relajación de las ramas.

Por otro lado, cuando los λ_i se analizan en función de los correspondientes parámetros η_i (ver Fig. 5.5 en la que se muestran los parámetros de los espectros de relajación de tres modos) se observa que existe una dependencia potencial entre ambos conjuntos de datos. Pero, a diferencia de los polímeros lineales en que los parámetros para cada uno de los modos yacen en una recta de pendiente prácticamente unitaria en un gráfico logarítmico, en los PBEs la pendiente de λ_1 en función de η_1 es algo mayor que para los demás modos. Como ya se comentara anteriormente, este comportamiento es consistente con que la capacidad recuperable de estado

estacionario depende linealmente con el peso molecular (ver modelo de Rouse-Ham, ec. (4.4)).

Al igual que en el caso de los PBLs, los parámetros viscoelásticos lineales calculados a partir de las ecs. (5.2) con los espectros de relajación de tres y cinco modos de la Tabla 5.4 también resultan similares a los determinados con el comportamiento límite experimental de los módulos dinámicos (ver Tablas 4.8 y 5.5).

Tabla 5.5 - Parámetros viscoelásticos lineales de los PBEs calculados a partir de los espectros de relajación de tres y cinco modos de la Tabla 5.4.

Polímero	η_0 [Pa]	λ_0 [s]	$J_e^0 \times 10^6$ [Pa ⁻¹]	$G_N^0 \times 10^{-6}$ [Pa]
3 modos				
PB30S	2.99×10^2	8.45×10^{-4}	2.83	1.51
PB79S	3.60×10^4	2.58×10^{-1}	7.16	1.65
PB84S	3.38×10^4	2.71×10^{-1}	8.01	1.58
PB103S	3.09×10^5	2.49×10^0	8.07	1.63
5 modos				
PB79S	3.38×10^4	3.51×10^{-1}	10.4	1.66
PB84S	3.28×10^4	3.84×10^{-1}	11.8	1.56
PB103S	2.71×10^5	4.59×10^0	17.0	1.58

5.1.3 Curvas Maestras con el Peso Molecular

Dada la universalidad del espectro de relajación terminal de los polímeros lineales modelo (Raju *et al.*, 1981) es posible construir curvas maestras de los módulos dinámicos a una dada temperatura de referencia y a un dado peso molecular de referencia. Un beneficio de generar estas curvas maestras es que de esta manera se puede obtener información del comportamiento viscoelástico lineal de los polímeros en un rango más amplio de deformaciones que luego se puede usar, por ejemplo, para estimar las funciones viscométricas η y Ψ_1 . Para ello debe realizarse el corrimiento de las curvas maestras de datos dinámicos de cada polímero (obtenidas por corrimiento tiempo-temperatura) mediante factores a_M :

$$a_M = \frac{\eta_0(M_w)}{\eta_0(M_{w_0})} = \frac{\lambda_0(M_w)}{\lambda_0(M_{w_0})} \quad (5.3)$$

que contemplan el efecto del peso molecular. En principio estos factores podrían calcularse

indistintamente a partir de los datos de η_0 o de λ_0 ya que, como se comentara anteriormente, en el caso de los polímeros lineales el peso molecular tiene el mismo efecto en ambos parámetros.

Si la misma tarea se intenta realizar con los PBEs, es necesario utilizar factores de corrimiento distintos para las viscosidades ($a_\eta = \eta_0(M_w)/\eta_0(M_{w0})$) y los tiempos de relajación ($a_\lambda = \lambda_0(M_w)/\lambda_0(M_{w0})$). En la Tabla 5.6 se listan los valores de los factores a_η y a_λ obtenidos para los PBLs y PBEs calculados usando los parámetros viscoelásticos lineales que se listan en las Tablas 5.3 y 5.5 determinados por ajuste de los módulos dinámicos con espectros de relajación de tres modos (dos en el caso del PB10L). Se puede observar que, mientras en los polímeros lineales los factores a_η ($=a_M$) son muy similares a los correspondientes factores a_λ , en los polímeros en estrella, como es de esperar, van divergiendo a medida que el peso molecular del material se aleja del de referencia. Por otra parte, los coeficientes de los PBEs reflejan la dependencia más marcada de los materiales ramificados con el peso molecular.

Tabla 5.6 - Factores de corrimiento calculados para confeccionar las curvas maestras de los PBLs y PBEs. Los polímeros PB114L y PB103S se han elegido de referencia respectivamente.

Polímero	a_η (ó a_M)	a_λ
PB10L	1.87×10^{-4}	2.00×10^{-4}
PB29L	4.76×10^{-3}	6.49×10^{-3}
PB30L	7.15×10^{-3}	1.09×10^{-2}
PB37L	1.42×10^{-2}	3.03×10^{-2}
PB76L	2.77×10^{-1}	3.04×10^{-1}
PB85L	3.52×10^{-1}	3.60×10^{-1}
PB114L	1.00	1.00
PB30S	9.68×10^{-4}	3.39×10^{-4}
PB79S	1.17×10^{-1}	1.04×10^{-1}
PB84S	1.09×10^{-1}	1.09×10^{-1}
PB103S	1.00	1.00

La Fig. 5.12 muestra las curvas maestras de η' y $2\eta''/\omega$ de los PBLs que, como se puede ver, llegan a cubrir un rango importante de velocidades de deformación (es más, tanto en esta figura como en la siguiente se han descartado datos en una década en el margen izquierdo y en otra en el margen derecho para ayudar a su claridad). Se puede observar que la superposición a frecuencias bajas e intermedias es excelente. Los datos se comienzan a separar sólo a altas

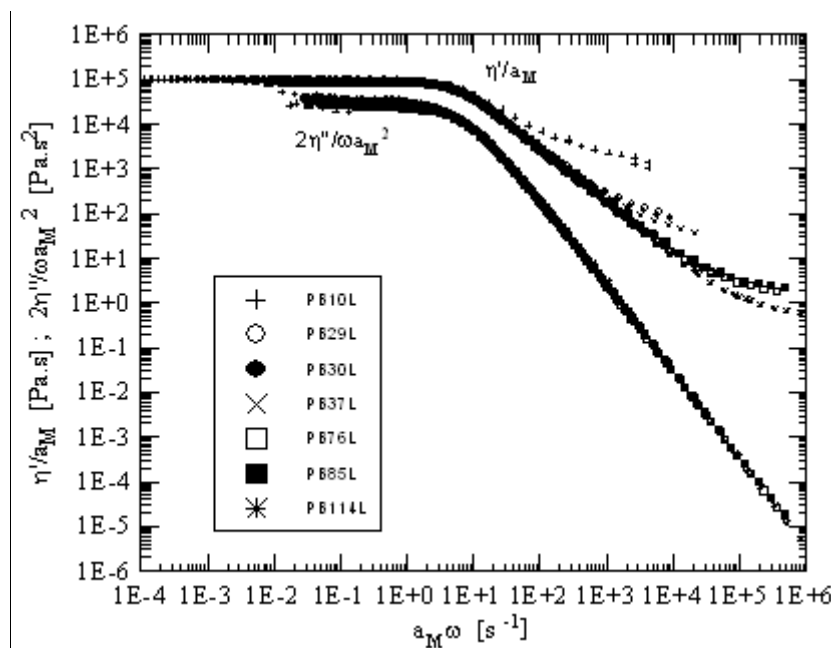


Figura 5.12 - Curvas maestras de los PBLs correspondientes a $T_0 = 27^\circ\text{C}$ y $M_{w0} = 113,500 \text{ g/mol}$ obtenidas usando los factores de corrimiento a_M listados en la Tabla 5.6

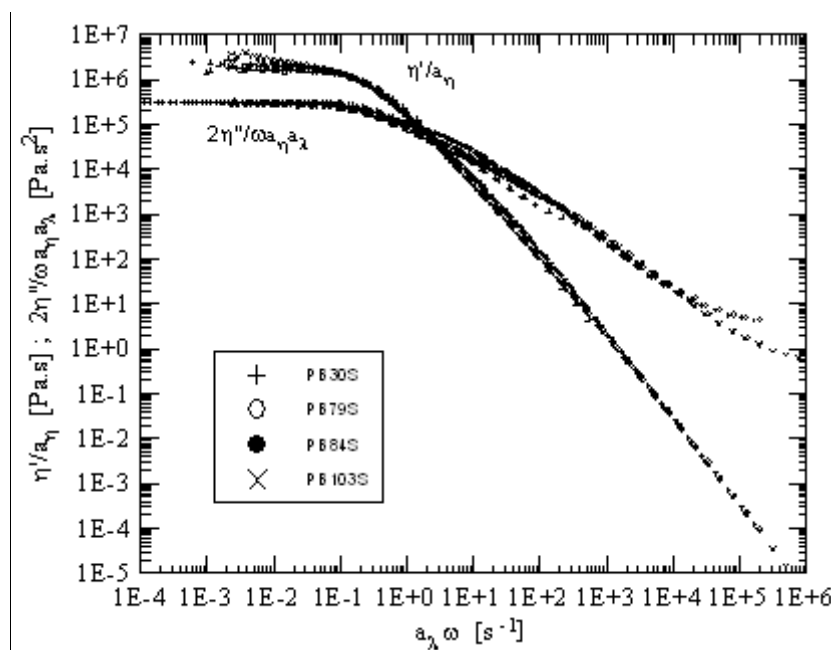


Figura 5.13 - Curvas maestras de los PBEs correspondientes a $T_0 = 27^\circ\text{C}$ y $M_{w0} = 103,000 \text{ g/mol}$ obtenidas usando los factores de corrimiento a_η y a_λ listados en la Tabla 5.6.

frecuencias (principalmente los de η' , provenientes de G'') debido a la aparición de la relajación vítrea a distintas frecuencias reducidas según el peso molecular del material. Esto está de

acuerdo con el hecho de que la dependencia del primer modo de relajación con el peso molecular es mucho más fuerte que los demás modos y de que el modo de relajación terminal domina en un rango amplio de frecuencias (dentro del rango cubierto en los experimentos). De allí que sea posible la superposición de los datos dinámicos en un rango amplio de frecuencias.

En el caso de los polímeros en estrella (ver Fig. 5.13), la forma de las curvas no es universal (cosa que también se manifiesta en el hecho que el producto de $J_e^0 G_N^0$ no sea constante). Al intentar superponer la relajación terminal no se logra la superposición a frecuencias intermedias como consecuencia de la distinta dependencia con el peso molecular de los distintos procesos de relajación dominantes en las estrellas.

5.2 Viscoelasticidad no-lineal. Ensayos de Corte

5.2.1 Determinación de los Coeficientes no-lineales de los Modelos

Los coeficientes no-lineales de los distintos modelos se determinaron por ajuste de las predicciones de estos modelos en flujo de corte en estado estacionario a los datos de las funciones viscométricas (viscosidad y primer coeficiente de tensión normal). Los modelos considerados, ya presentados y discutidos en la Sección 2.6.3., son: el *modelo de Giesekus* (MG), el *modelo de Phan-Thien y Tanner* (MPTT), el *modelo de Wagner* (MW) y el *modelo de White y Metzner* (MWM). Los tres primeros fueron usados en su forma multi-modal con los η_i y λ_i determinados en el ajuste del comportamiento viscoelástico lineal.

Como ya se comentara en el Cap. II, el MWM (ec. (2.61)) no posee límite viscoelástico lineal (en él no aparecen los coeficientes η_i y λ_i) sino que incluye las funciones $\eta(\dot{\gamma})$ y $\lambda(\dot{\gamma}) = \eta(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$. Para la descripción de la viscosidad de corte con la velocidad de deformación, $\eta(\dot{\gamma})$, se seleccionó el *modelo de Carreau* (Bird *et al.*, 1987)

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left[1 + (\Lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{(n-1)}{2}} \quad (5.4)$$

que es adecuado para el modelado de soluciones concentradas o polímeros en estado fundido. Este modelo es un caso particular del *modelo de Carreau-Yasuda* con el parámetro $a = 2$. Los valores de los coeficientes η_0 y Λ que aparecen en este modelo son los de la viscosidad a velocidad de corte nula y el tiempo de relajación terminal de cada polímero (listados en las Tablas 4.3 y 4.8), mientras que el exponente n , que corresponde a la pendiente en un gráfico logarítmico de los datos a altas velocidades de deformación (región *shear-thinning*), resulta del

ajuste de los datos. El coeficiente \hat{G} se calculó como

$$\hat{G} \doteq \frac{\eta_0}{\lambda_0} = \frac{2 \eta_0^2}{\Psi_{10}} = \frac{1}{J_e^0} \tag{5.5}$$

que en los polímeros lineales es constante para un determinada polidispersión, como en nuestro caso, pero que en las estrellas es una función que depende el peso molecular (ver ec. 2.41). Los valores de n obtenidos del ajuste, y los de \hat{G} , se listan en la Tabla 5.7. La incertidumbre en el valor de n resultó menor en el caso de los PBEs, para los que se cuenta con un rango más grande de datos en la región de la ley de la potencia.

Los ajustes de las funciones viscométricas logrado con el MWM se muestra en las Figs. 5.14 a 5.17 en las que se presentan los datos de $(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB114L, que es el PBL de mayor peso molecular, y tres PBEs. Estas figuras también incluyen los parámetros dinámicos representados a través de las reglas de *Cox Merz* (ec. 2.21) y de *Laun* (ec. 2.22). El ajuste logrado en el resto de los PBs es similar al mostrado para los polímeros seleccionados. Como

Tabla 5.7 - Coeficientes del *modelo de White-Metzner*

Material	$\hat{G} \times 10^{-5}$ [Pa]	n	Material	$\hat{G} \times 10^{-5}$ [Pa]	n
PB10L	4.57	0.34	PB30S	2.99	0.20
PB29L	5.17	0.25	PB79S	1.05	0.53
PB30L	4.00	0.28	PB84S	0.95	0.46
PB37L	(2.73)	0.31	PB103S	0.89	0.44
PB76L	5.79	0.21			
PB85L	6.28	0.23			
PB114L	6.60	0.20			
Promedio :	5.40±1.1	0.26±0.05			

es de esperar, el ajuste logrado con el MWM es muy bueno en el caso de los datos de viscosidad pero más bien pobre en los datos del primer coeficiente de fuerza normal. Esto es consecuencia de que el modelo usa la curva completa de datos de viscosidad para el cálculo de sus coeficientes pero sólo el valor de Ψ_{10} .

En al Tabla 5.8 se presentan los coeficientes no-lineales de los tres modelos restantes, MG, MW y MPTT. Estos coeficientes también fueron obtenidos por ajuste de los datos de las funciones viscométricas (a los que se sumaron los datos dinámicos según las reglas de *Cox Merz*

y *Laun* para ampliar el rango de velocidades de deformación). En el caso del MW y el MPTT, provenientes de la teoría de redes, ellos tienen coeficientes no-lineales únicos para todos los procesos de relajación (β y $\{\xi, \epsilon\}$ respectivamente). El MG, es el único de los tres que incluye un coeficiente hidrodinámico para cada proceso de relajación, α_i . En el MPTT, la insensibilidad de sus predicciones en flujos de corte con respecto al parámetro ϵ hace imposible su evaluación (Quinzani *et al.*, 1990). Por lo tanto, los cálculos de funciones materiales de corte se realizaron haciendo $\epsilon = 0$.

Es interesante notar que, en el rango de pesos moleculares analizados, tanto para el caso de los polímeros lineales como para las estrellas, no se observan variaciones significativas de los coeficientes de los modelos MW, MPPT y MG con el peso molecular ni con la arquitectura molecular. En el caso del MW, el coeficiente β que mejor ajusta el comportamiento en flujos de corte en estado estacionario es de 0.25 para todos los materiales (exceptuando el PB10L que resultó apenas inferior). La constante de deslizamiento ξ del MPTT presenta un valor promedio de 0.27 ± 0.10 para los polímeros lineales y un valor muy similar, de 0.30 ± 0.05 para los materiales estrella. En el MG, en el que cada modo de relajación tiene asociado un factor de movilidad α_i , solamente el primero, α_1 , tuvo influencia en las predicciones de las funciones materiales de estado estacionario en el rango de velocidades de deformación alcanzado en los experiencias. Como ya se comentara, el factor de movilidad del MG puede tomar valores en el rango 0-1, siendo 0.5 un valor típico ya que $\alpha = 0.5$ reduce el MG al modelo de *Leonov* (Bird *et*

Tabla 5.8 - Coeficientes no-lineales de los modelos reológicos utilizados.

Material	MW β	MPTT ξ	MG α_i	Nº de modos
PB10L	0.20	0.15	0.45	2
PB29L	0.25	0.20	0.45	3
PB30L	0.25	0.30	0.40	3
PB37L	0.25	0.30	0.40	3
PB76L	0.25	0.20	0.40	3
PB85L	0.25	0.40	0.45	3
PB114L	0.25	0.40	0.45	3
PB30S	0.25 ± 0.03	0.3 ± 0.05	0.5	3
PB79S	0.25 ± 0.03	0.3 ± 0.05	0.5	5
PB84S	0.25 ± 0.03	0.3 ± 0.05	0.5	5
PB103S	0.25 ± 0.03	0.3 ± 0.05	0.5	6

al., 1987). El ajuste del modelo a los datos experimentales resultó insensible al valor inicial dado a los α_i excepto en el caso de α_1 para el cual se obtuvieron valores muy cercanos a 0.5. Por ello, el valor de los α_i , con $i > 1$, se fijaron en 0.5. El α_1 , muestra independencia con el peso molecular y sólo un pequeño efecto de la arquitectura molecular. De todas maneras, la precisión estimada en la determinación del α_1 es de ± 0.10 .

Como se puede ver en las Figs. 5.14 a 5.17, las predicciones de los tres modelos se superponen en el límite de las deformaciones pequeñas, como es de esperar ya que todos se reducen al modelo de Maxwell en el límite viscoelástico lineal. Además, se puede ver que las predicciones de los modelos considerados no son muy distintas entre sí en este tipo de flujo para el rango de deformaciones que se ha podido cubrir. El MPTT, predice cambios un poco más abruptos que los otros dos en el paso de la región de flujo de corte nulo a la zona *shear-thinning* de comportamiento potencial, por lo que sus predicciones se separan un poco del resto. De todas maneras, y a pesar de la desventaja en los casos de MPTT y MW de tener un único coeficiente para todos los modos de relajación, todos ellos predicen correctamente las funciones materiales de estado estacionario.

Como se vio en el Capítulo IV, el comportamiento viscoelástico lineal y el de corte de estado estacionario de los PBLs es universal (los datos son superponibles en curvas maestras únicas). Este comportamiento coincide con el resultado del ajuste de los datos, que da lugar a coeficientes de los modelos también únicos para todos los PBLs. Por otro lado, como ya se comentó, en el caso de los materiales en estrella, las funciones viscoelásticas lineales no son superponibles aunque el comportamiento viscoelástico no-lineal si resulta similar para todos ellos. Esto explica la coincidencia de los valores de los coeficientes no lineales de los distintos modelos para los PBEs (excepto por los errores de apreciación) y su coincidencia con los correspondientes a los polímeros lineales. Este resultado sugiere que, en el caso de los polímeros analizados, la estructura segmental (de corto alcance) es muy similar en todos los materiales (todos los polímeros presentan el mismo peso molecular entre entrelazamientos M_e), y las moléculas en estrella no "perciben" el único punto de entrecruzamiento presente en el centro de la molécula cuando son sometidas a deformaciones en el rango no-lineal, en los que se perturba justamente la estructura de corto alcance. Este resultado está de acuerdo con la teoría de reptación y el modelo del tubo que asigna el origen de la viscoelasticidad no-lineal a la contracción o retracción a lo largo del tubo de moléculas que han sido extendidas durante la deformación (ver Sección 4.3.1).

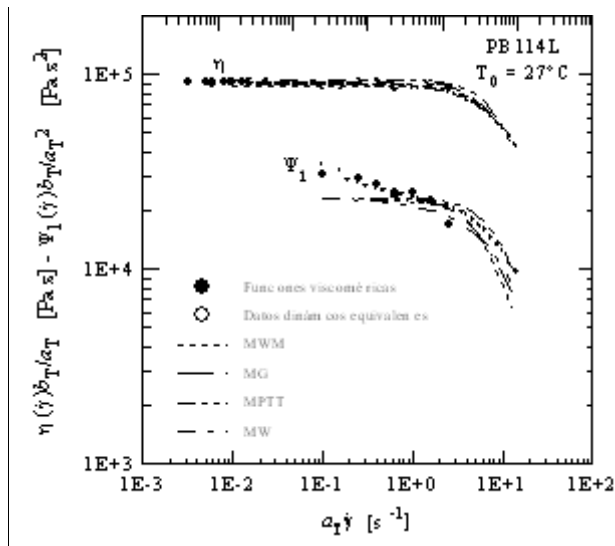


Figura 5.14 - Datos de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB114L y ajuste de los modelos. Se incluyen datos dinámicos graficados de acuerdo con las reglas de Cox Merz y de Laun.

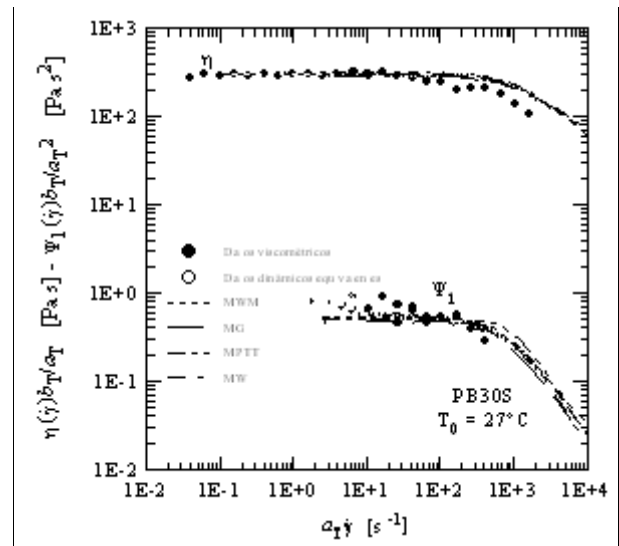


Figura 5.15 - Datos de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB30S y ajuste de los modelos. Se incluyen datos dinámicos graficados de acuerdo con las reglas de Cox Merz y de Laun.

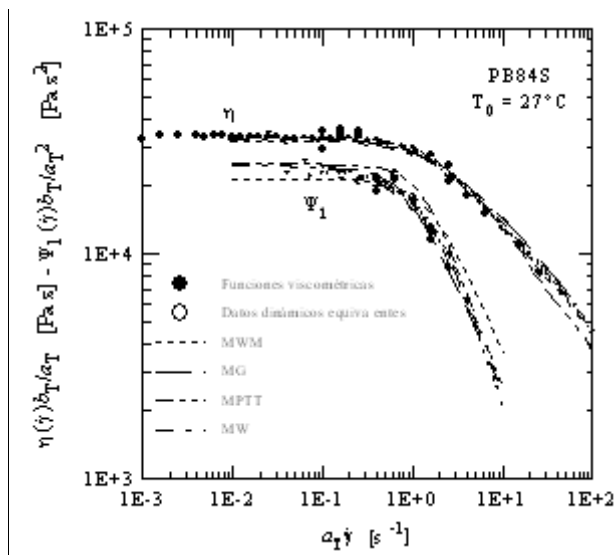


Figura 5.16 - Datos de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB84S y ajuste de los modelos. Se incluyen datos dinámicos graficados de acuerdo con las reglas de Cox Merz y de Laun.

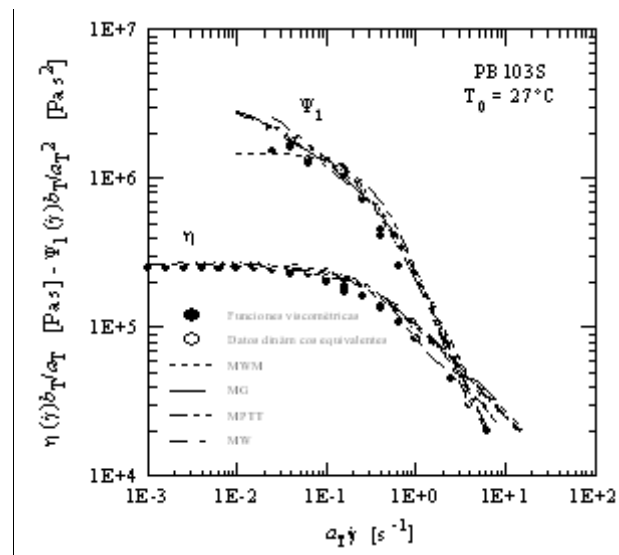


Figura 5.17 - Datos de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del PB103S y ajuste de los modelos. Se incluyen datos dinámicos graficados de acuerdo con las reglas de Cox Merz y de Laun.

Habiendo determinado los coeficientes de los modelos por ajuste de los datos de flujo de corte en estado estacionario, se está en condiciones de modelar el comportamiento del material en cualquier otro tipo de flujo. A continuación se presentan las predicciones de los modelos en las funciones materiales dependientes del tiempo, medidas experimentalmente en este trabajo.

5.2.2 Predicción de los modelos en los ensayos de inserción de flujo de corte

En las Figs. 5.18 y 5.19 se presentan, respectivamente, los datos de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ para las velocidades de deformación más altas de los polímeros lineales PB85L y PB114L, conjuntamente con las predicciones de los modelos. De igual manera, en las Figs. 5.20 a 5.22, se muestran los datos de los tres polímeros en estrella de más alto peso molecular, esto es, PB79S, PB84S y PB103S. En todos los casos, los datos se presentan en forma reducida, es decir, en forma de cociente entre la viscosidad de inserción de flujo de corte medida en función del tiempo y la viscosidad de estado estacionario a la correspondiente velocidad de deformación (por lo que todas las curvas tienden a 1 a tiempos grandes). De esta manera se facilita la comparación con las predicciones de los modelos a deformaciones pequeñas y en cuanto a la ubicación y magnitud de los sobrepicos y velocidad inicial de aumento de las tensiones.

En las cinco figuras se presentan las predicciones del modelo viscoelástico lineal de Maxwell para un modo de relajación (línea llena gruesa) y para los n modos necesarios en cada caso de manera de lograr un buen ajuste del comportamiento viscoelástico lineal (ensayos dinámicos) en todo el rango de frecuencias (línea llena fina). En el caso de los PBLs, las diferencias entre las predicciones del modelo unimodal y del multimodal en los ensayos de inserción de flujo de corte es menor que en el caso de los PBEs, lo que está de acuerdo con la necesidad de usar una mayor cantidad de modos en estos últimos. Además, se puede observar en ambos tipos de polímeros que, a medida que la velocidad de deformación aumenta, el comportamiento experimental difiere cada vez más del predicho por el modelo viscoelástico lineal. Todas las predicciones de los modelos no-lineales mostradas corresponden a sus expresiones multimodales (excepto en MWM) usando los modos de relajación del MM multimodal incluido en las figuras.

El MWM muestra su deficiencia en la predicción del flujo transitorio al presentar un crecimiento exponencial (monotónico) de las tensiones en el tiempo. Este es un modelo de gran simpleza y exactitud cuando se analizan flujos de corte en estado estacionario pero que no resulta recomendable para analizar flujos en estado no-estacionario.

Los otros tres modelos no-lineales, coincidiendo con los datos experimentales, predicen sobrepicos en la tensión de corte transitoria, que se hacen más notables con el aumento de la velocidad de deformación. En el caso de los PBLs, estos sobrepicos son de muy pequeña magnitud y, como es de esperar, el poco alejamiento de los datos transitorios de la envolvente lineal en el rango de las velocidades de deformación cubierto, hace que las diferencias entre las

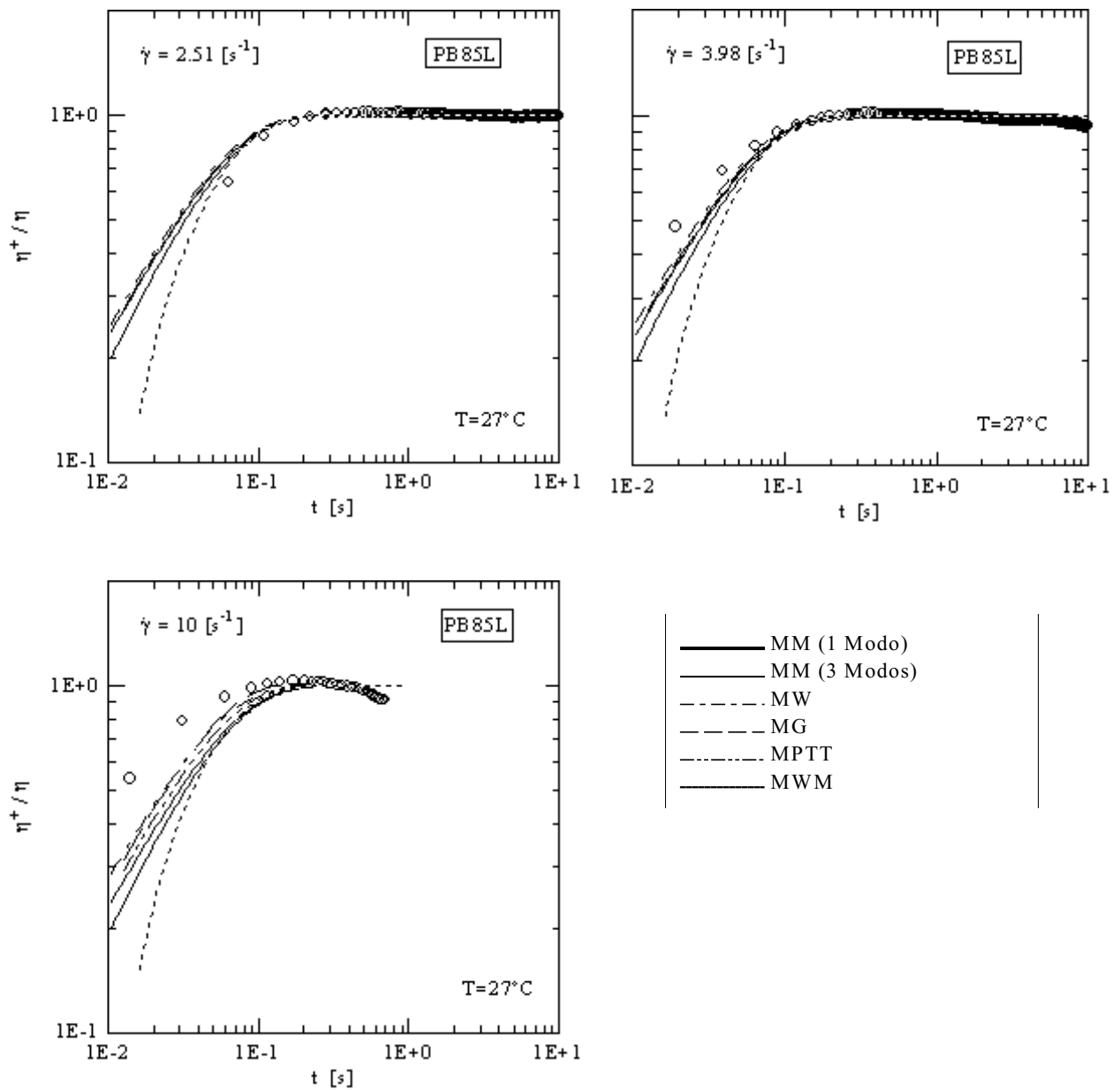


Figura 5.18 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB85L relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos.

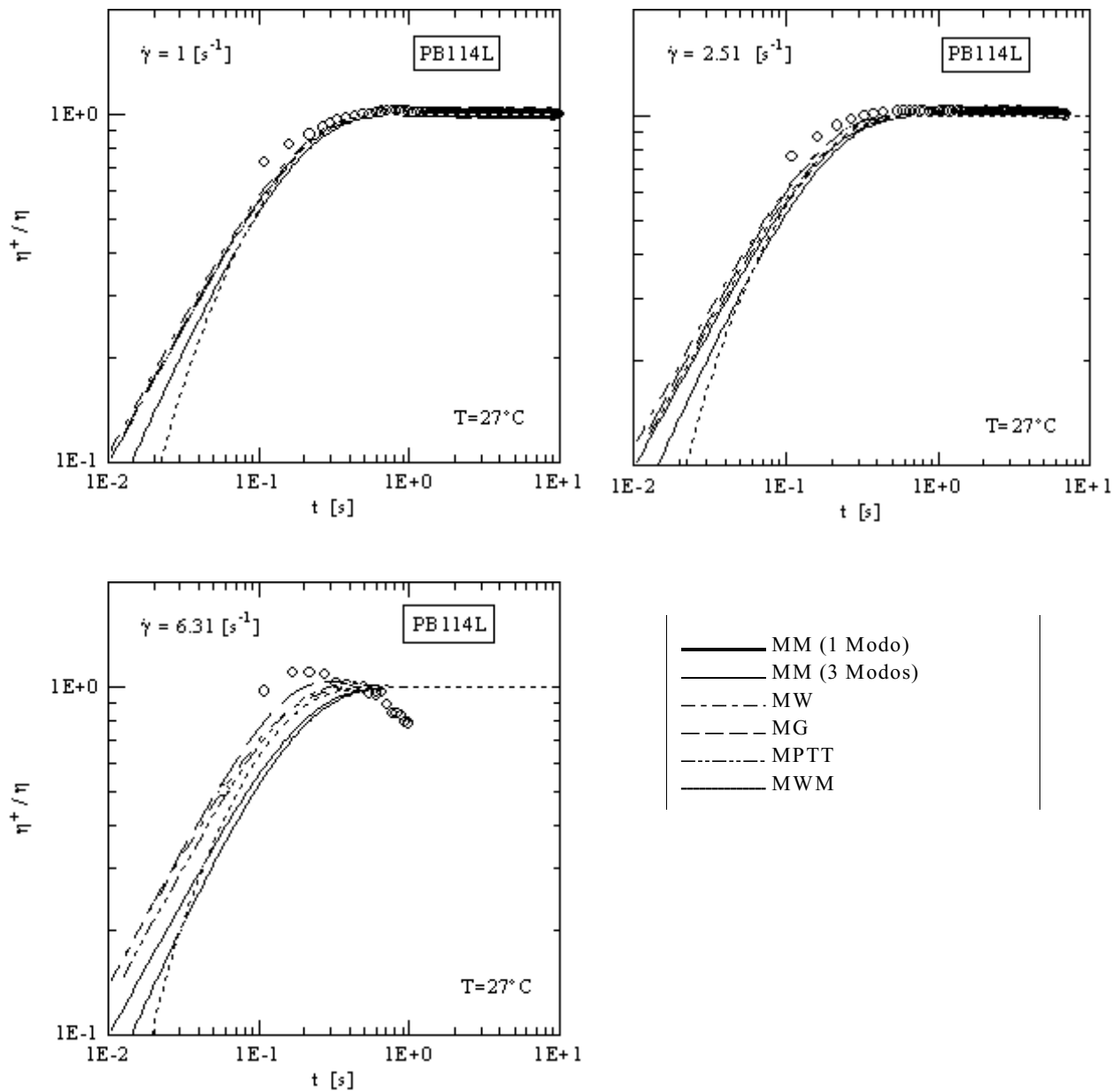


Figura 5.19 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB114L relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos.

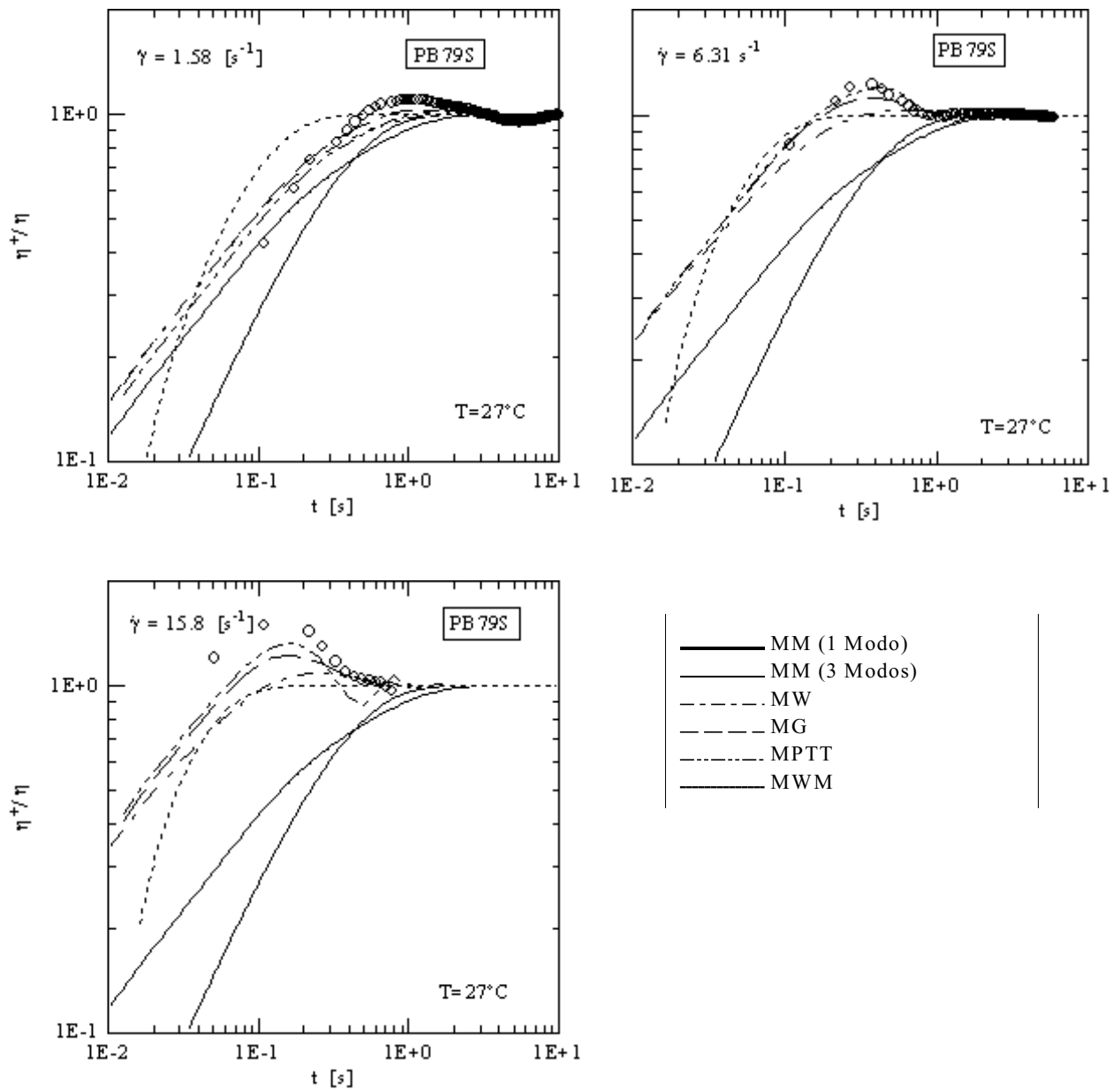


Figura 5.20 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB79S relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos.

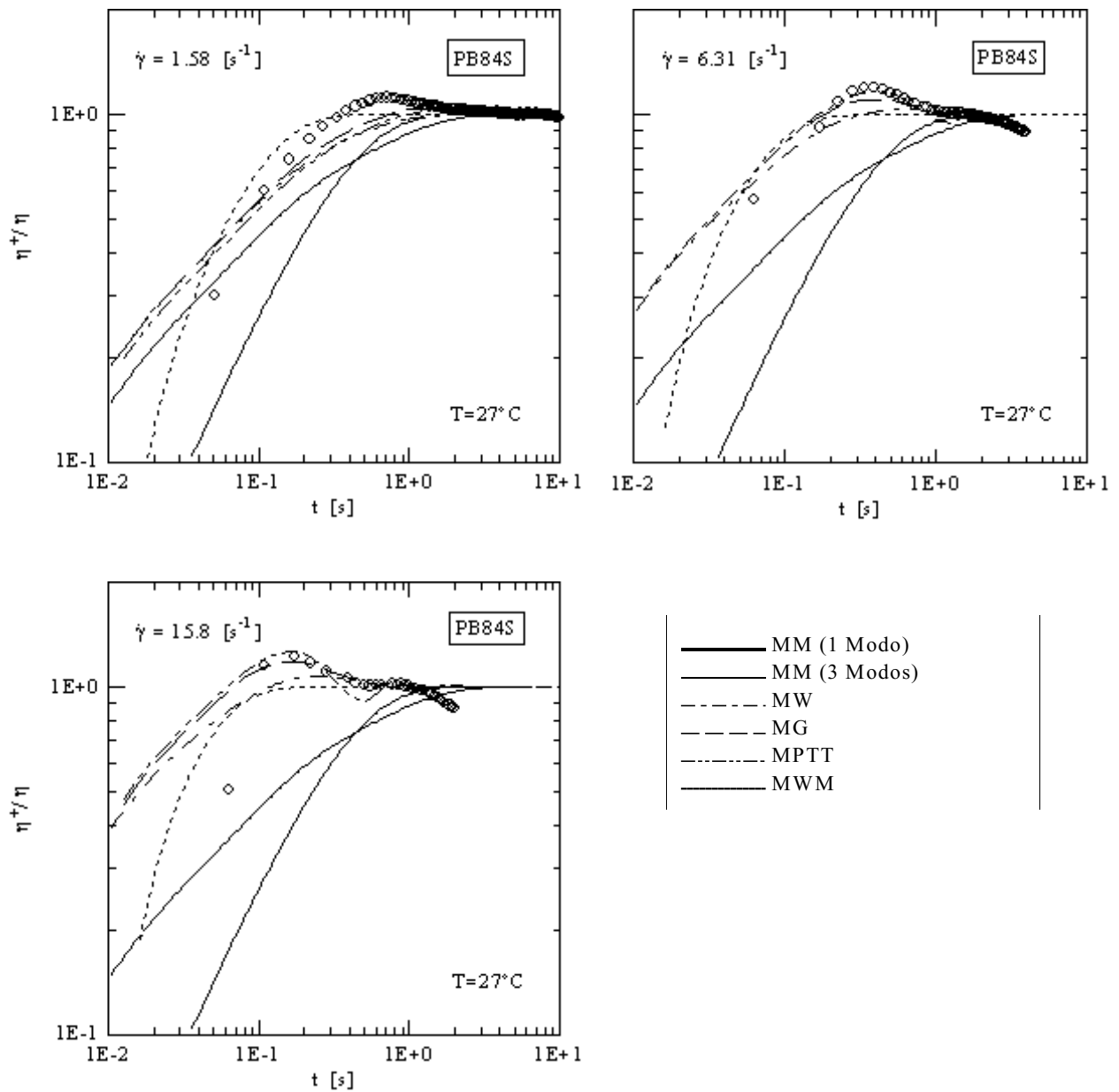


Figura 5.21 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB84S relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos.

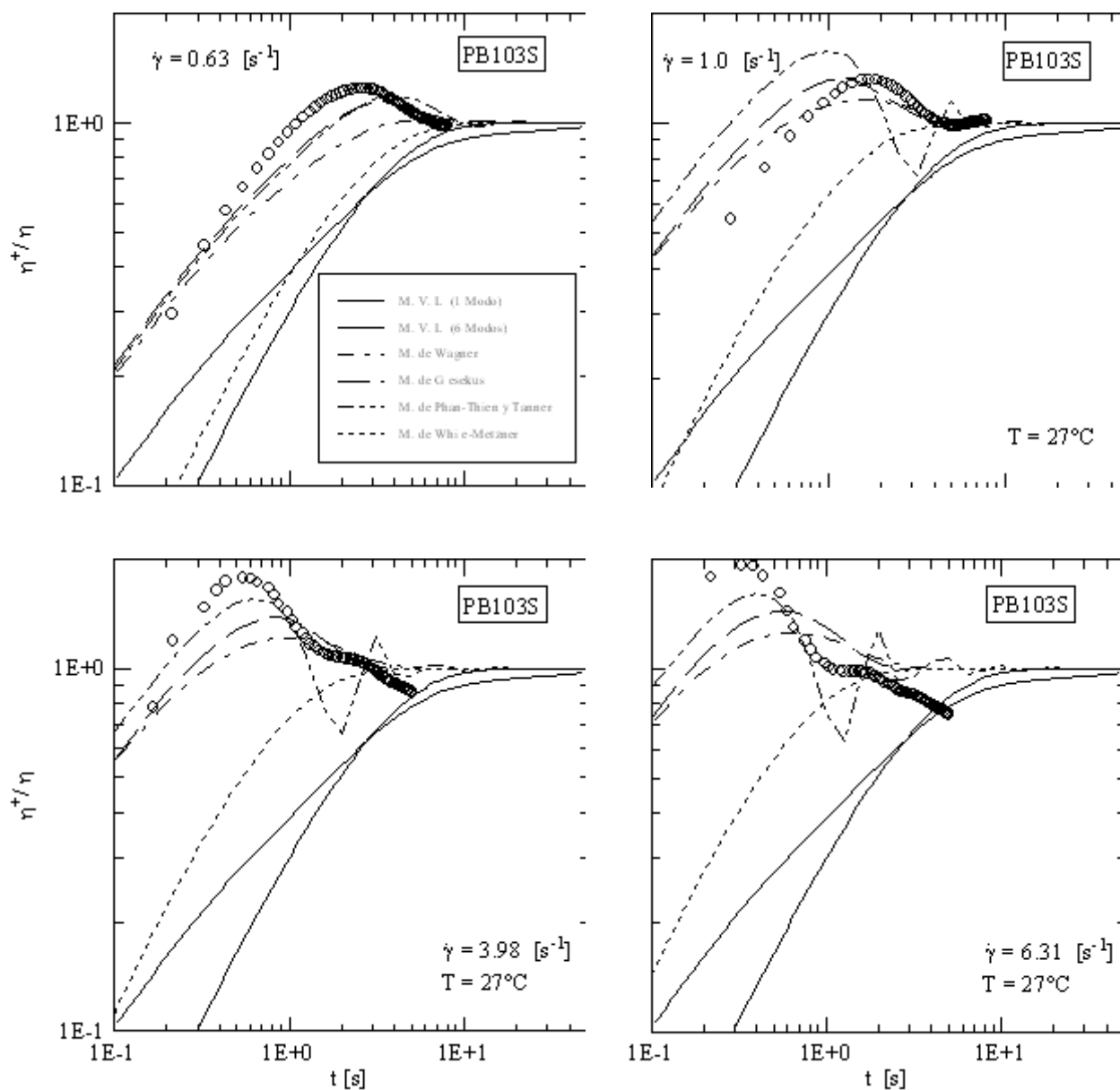


Figura 5.22 - Viscosidad de inserción de flujo de corte del polímero PB103S relativa al valor de estado estacionario. Datos correspondientes a distintas velocidades de deformación y predicciones de los modelos. Las líneas representan las predicciones de los distintos modelos coincidiendo con las leyendas de las figuras anteriores (el MM multimodal corresponde al ajuste con 6 modos de relajación).

predicciones de los modelos también sean pequeñas. Sólo se podría decir que, aún cuando las diferencias entre las predicciones son chicas, todos los modelos parecen subestimar los valores de viscosidad a deformaciones pequeñas que aparentan mostrar ambos polímeros. El MG y el MW son los que presentan valores más grandes de viscosidad a tiempos pequeños, siendo el MG el que logra mostrar el sobrepico más marcado del PB114L a la mayor velocidad de deformación.

Los PBEs presentan datos más alejados de la envolvente lineal, con sobrepicos mucho más marcados. Como es de esperar, las diferencias entre las predicciones de los modelos no-lineales se hacen más notables en este caso, y esas diferencias aumentan a medida que la velocidad de deformación aumenta y el peso molecular aumenta. En este caso son el MG y el MPTT los que mejor siguen el comportamiento experimental de la viscosidad de los polímeros. El MW tiende a subestimar este coeficiente durante el proceso transitorio, y sistemáticamente subestima la magnitud del sobrepico. El MG, al predecir un máximo seguido de una disminución monotónica de la tensión de corte hasta alcanzar el estado estacionario, tiende a sobreestimar las deformaciones a las que aparecen los sobrepicos, $\gamma_{\max,S}$ (es decir, el tiempo al que ocurre el sobrepico, t_{\max}). El MPTT es el único capaz de predecir oscilaciones después del sobrepico de tensiones, a pesar de ser éstas más marcadas que las observadas experimentalmente.

En la Fig. 4.33 se mostraron los valores de las deformaciones γ_d y $\gamma_{\max,S}$, a las cuales se produce el alejamiento de los datos de $\eta^+(\dot{\gamma},t)$ respecto de la envolvente lineal y el sobrepico de tensión, respectivamente, para el PB114L y las tres estrellas de mayor peso molecular. Como ya se comentara, en todos los casos γ_d resultó ser independiente de la velocidad de deformación mientras que $\gamma_{\max,S}$ aumenta con $\dot{\gamma}_0$. En la Fig. 5.23 se exhiben los valores de $\gamma_{\max,S}$ correspondientes a las predicciones

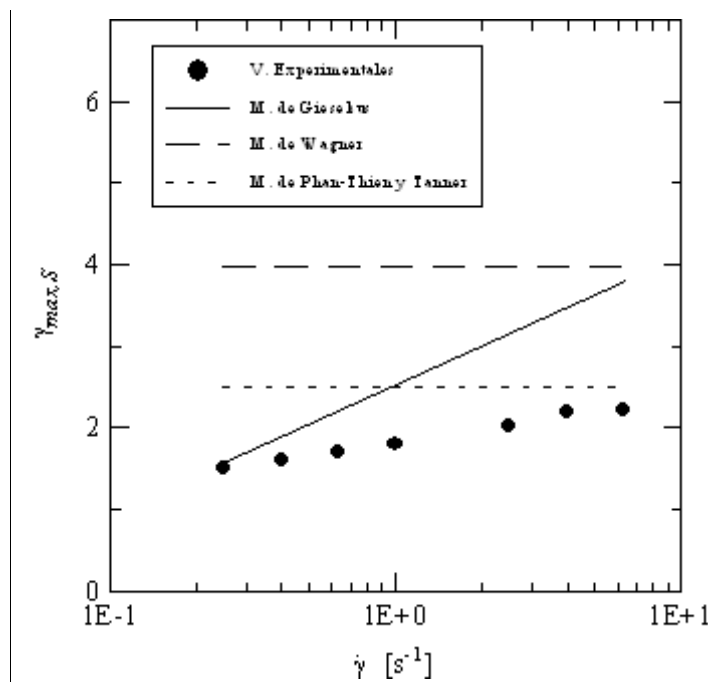


Figura 5.23 - Comparación de las predicciones de los modelos reológicos con los resultados experimentales de $\gamma_{\max,S}$ del PB103S.

de los modelos para el PBE de mayor peso molecular. El MW y el MPTT predicen deformaciones constantes a las que ocurre el sobrepico de tensión de corte, siendo $\gamma_{\max,S} = 3.98 \text{ s}^{-1}$ en el MW (muy alto comparado con los valores experimentales) y $\gamma_{\max,S} = 2.51 \text{ s}^{-1}$ en el MPTT. En cambio, el MG predice que el sobrepico ocurre a deformaciones crecientes, coincidiendo cualitativamente con el comportamiento experimental aunque los valores estén sobreestimados.

Como ya se analizara en el Capítulo previo, los valores experimentales de γ_d resultaron de aproximadamente 0.4 y 0.9 para los PBLs y PBEs respectivamente. Los valores de γ_d determinados en el modelado se calcularon como aquellas deformaciones a las cuales la viscosidad se aleja un 1% de la envolvente. Tanto en el MG como en el MPTT, γ_d presenta un valor de 0.501, en tanto en el MW tiene un valor de 0.052 (un orden de magnitud inferior). El MW subestima mucho el tiempo en que las curvas de tensión de corte se apartan de la envolvente lineal, mientras que el comportamiento experimental se ubica más cerca de las predicciones de los modelos de Giesekus y Phan Thien y Tanner. En la Tabla 5.9 se resumen los comportamientos encontrados en los distintos modelos y los hallados experimentalmente para el PBE de mayor peso molecular.

Tabla 5.9 - Comparación de los valores de γ_d y $\gamma_{\max,S}$ del PB103S predichos por los distintos modelos respecto de los valores experimentales.

Modelo	γ_d	$\gamma_{\max,S}$
Wagner (MW)	0.052	3.98
Phan Thien y Tanner (MPTT)	0.501	2.51
Giesekus (MG)	0.501	Ascendente
Experimental	0.90	Ascendente

En cuanto a la relación entre la tensión de corte de sobrepico ($\tau_{21,\max}$) y el tiempo a la cual ésta ocurre (t_{\max}), el MPTT y el MW predicen una dependencia potencial similar a la observada en los datos experimentales. El MG, por su parte, también predice una dependencia potencial, pero ésta resulta demasiado abrupta. Así por ejemplo, en el caso del PB103S (seleccionado como ejemplo en la Sección 4.3.3), el comportamiento experimental observado fue $\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-0.57}$, el cual resultó similar al presentado por la mayoría de los datos de la bibliografía (ver Fig. 4.34). El MPTT y el MW predicen para este polímero que $\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-0.55}$, mientras que para el MG es $\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-0.73}$.

5.2.3 Predicción de los modelos en los ensayos de desplazamiento súbito

El módulo de relajación lineal $G(t)$ correspondiente a deformaciones pequeñas de ensayos de desplazamiento súbito fue calculado con el MM o modelo Viscoelástico Lineal utilizando los espectros de relajación de las Tablas 5.2 y 5.4. Los resultados se muestran en las Figs. 5.24 y 5.25 donde se observa que las líneas llenas correspondientes a las predicciones presentan un acuerdo razonable con los resultados experimentales tanto para polímeros lineales como en estrella. Los PBLs muestran una caída monótonica de $G(t)$ típica de materiales con un tiempo de relajación dominante. El modelado del comportamiento viscoelástico lineal de estos polímeros mostró en la mayoría de los casos que el primer tiempo de relajación (el correspondiente a la reptación de las moléculas) era el dominante por lo que las predicciones logran describir correctamente el comportamiento experimental. Para ayudar a la visualización, en la figura se señala con flechas la ubicación de λ_1 . La curva de $G(t)$ del PB30L es la única que no muestra una caída monótonica. Su forma ‘ondeada’ es debida a que, de acuerdo con el modelado, los dos primeros modos de relajación tienen pesos similares. Las predicciones del módulo de relajación lineal de los tres PBLs de menor peso molecular no coinciden exactamente con los datos experimentales pero eso no es de extrañar dado el rango de tiempos en los que se hacen las mediciones (del orden de las milésimas y centésimas de segundo).

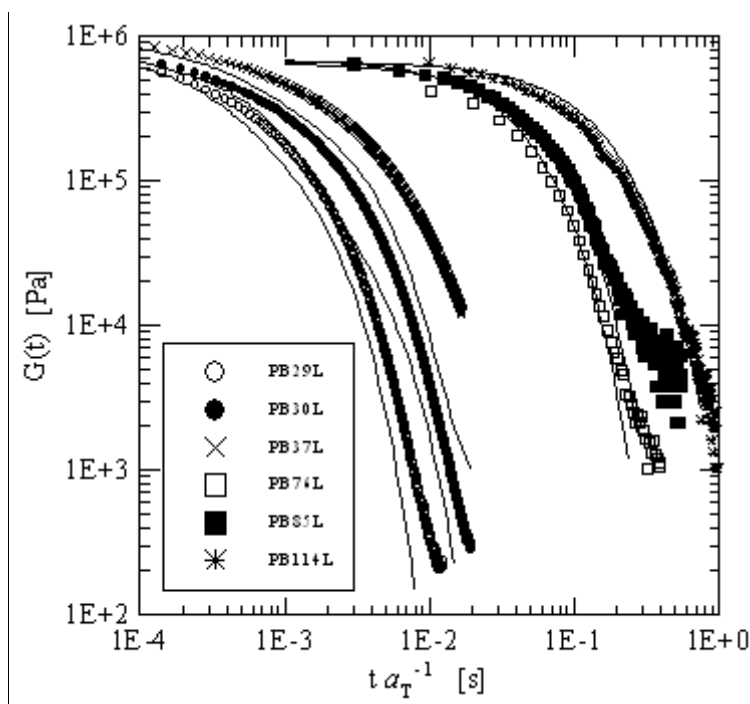


Figura 5.24 - Módulo de relajación lineal de PBLs a 27°C. Líneas llenas: predicciones del MM.

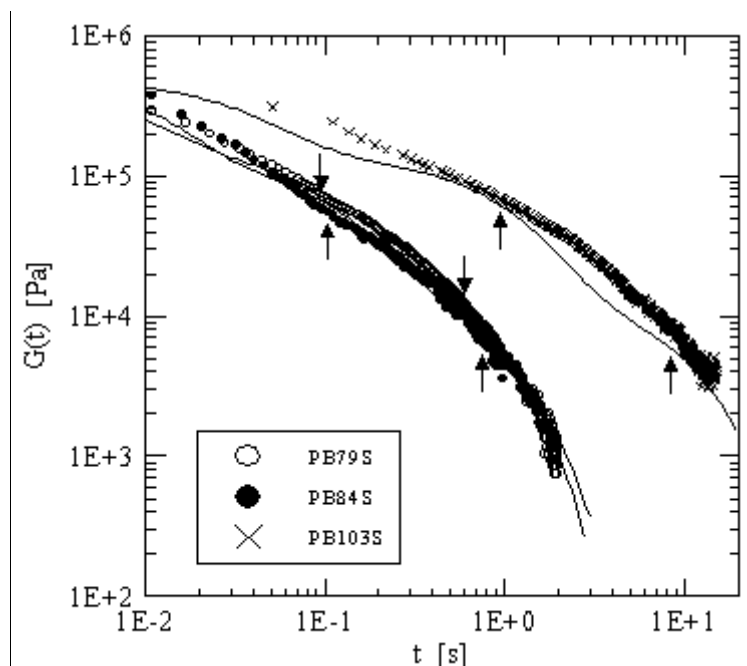


Figura 5.25 - Módulo de relajación lineal de PBEs a 27°C. Líneas llenas: predicciones del MM. Las flechas señalan los tiempos coincidentes con λ_1 y λ_2 de cada polímero.

En el caso de los PBEs, las curvas de $G(t)$ son bastante distintas a las de los PBLs. Ellas presentan dos regiones con velocidades distintas de caída del módulo de relajación con el tiempo. Esto es debido a los dos tiempos de relajación dominantes que presentan las estrellas, el de la molécula completa y el de relajación de las ramas. En la Fig. 5.25 se incluyen las predicciones obtenidas usando los espectros de cinco y se señalan las ubicaciones de los tiempos coincidentes con los dos tiempos de relajación dominantes de cada polímero..

Como ya se comentara en el Capítulo IV, sólo en algunos pocos casos fue posible lograr deformaciones súbitas de suficiente magnitud como para alejarse de la envolvente lineal, y aún en estos casos el alejamiento no fue muy marcado. En la Figs. 5.26 a 5.28 se presentan las curvas del módulo de relajación no-lineal de los tres PBEs de mayor peso molecular juntamente con las predicciones de los modelos. En línea llena gruesa se presenta $G(t)$ para un sólo modo de relajación (línea recta en los diagramas semi-logarítmicos) y en línea llena fina el calculado con el número máximo de modos de relajación. Esta forma de presentar los datos enfatiza la necesidad de utilizar modelos multimodos en flujos transitorios ya que claramente para distintas magnitudes de deformación (o tiempo, si la velocidad de deformación es constante) son procesos de relajación distintos los que se ven afectados. También es posible observar que, a medida que aumenta la magnitud del escalón de deformación aplicado, la diferencia entre el comportamiento

viscoelástico no-lineal y el lineal se hace mayor y, como es de esperar, aumentan gradualmente las diferencias entre los valores de $G(\gamma_0, t)$ predichos por los modelos.

Como es de esperar, el MWM es incapaz de predecir el comportamiento transitorio observado experimentalmente. Por un lado, la expresión del módulo según este modelo se reduce a una exponencial simple por lo que, al igual que el modelo viscoelástico lineal de un

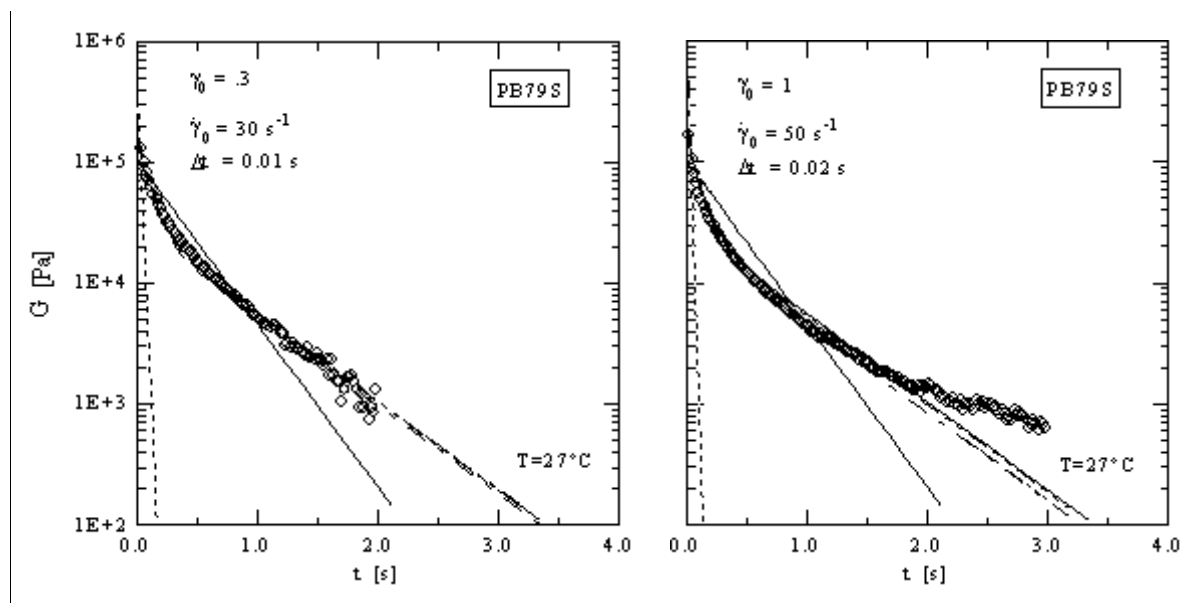


Figura 5.26 - Módulo de relajación del polímero PB79S medido en ensayos de desplazamiento súbito de distintas magnitudes. Estilo de líneas: igual que en Figs. 5.18 a 5.21.

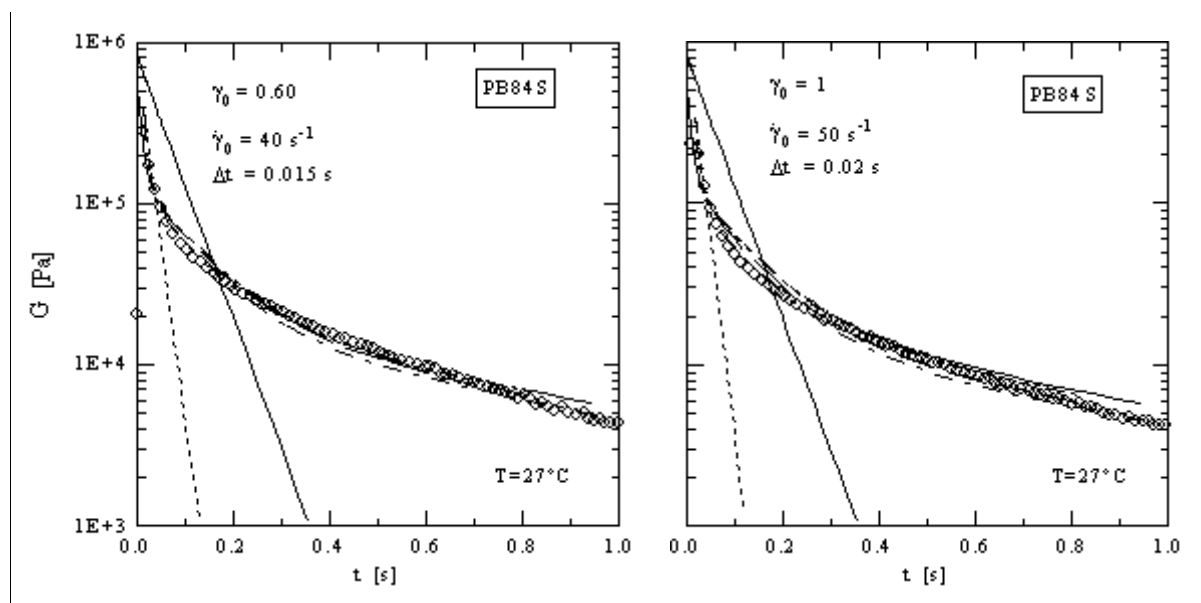


Figura 5.27 - Módulo de relajación del polímero PB84S medido en ensayos de desplazamiento súbito de distintas magnitudes. Estilo de líneas: igual que en Figs. 5.18 a 5.21.

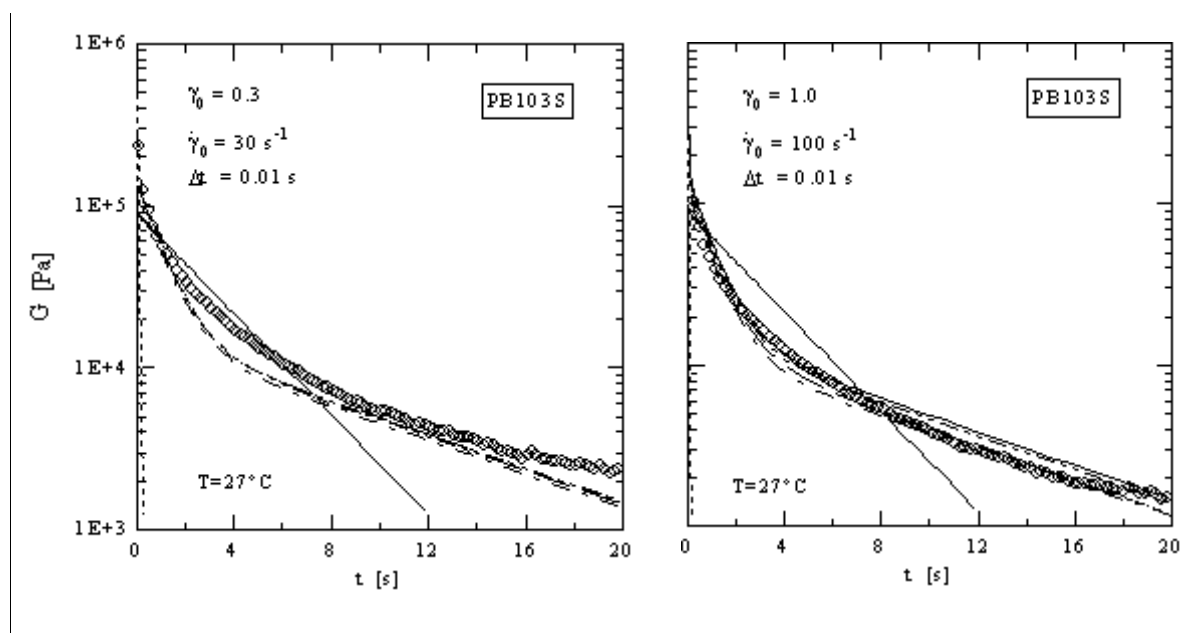


Figura 5.28 - Módulo de relajación del polímero PB103S medido en ensayos de desplazamiento súbito de distintas magnitudes. Estilo de líneas: igual que en Figs. 5.18 a 5.21.

modo, resulta cualitativamente equivocado. Por otra parte, la disminución de $G(\gamma_0, t)$ resulta demasiado abrupta, y esta disminución abrupta de la tensión de corte se hace más marcada cuanto mayor es la deformación aplicada.

Dentro del rango de deformaciones analizado, los otros tres modelos no-lineales muestran un alejamiento respecto de las envolventes lineales que resulta levemente más marcado en el MG y bastante menos marcado en el MPTT. Es decir, las predicciones de $G(\gamma_0, t)$ del MPTT son las que menos se alejan del módulo lineal.

5.4 Conclusiones

Comportamiento viscoelástico lineal

- Por ajuste de los módulos dinámicos de los PBs al modelo de *Maxwell* de multimodos se obtuvieron los coeficientes de los espectros de relajación $\{\eta_i, \lambda_i\}$ que permiten describir el comportamiento viscoelástico lineal de los polímeros, en el rango de condiciones experimentales cubierto.
- Un modo de relajación no resulta suficiente para describir el comportamiento viscoelástico lineal de ninguno de los polímeros, excepto que el ajuste se limite a la región terminal de

los PBLs, donde la dinámica está dominada por una sola estructura, la de las moléculas globales. En el caso de las estrellas, el uso de un solo modo resulta inadecuado aún para la región terminal ya que existe al menos otro proceso de relajación relativamente lento, el de relajación de las ramas, que afecta esta región del espectro.

- En el caso de los PBLs considerados en esta tesis se necesita usar al menos tres modos de relajación para describir el comportamiento viscoelástico lineal desde bajas frecuencias hasta las frecuencias intermedias de la región de transición. De esta manera se logra un ajuste muy bueno de la región terminal y adecuado de la zona de transición.
- Los valores del tiempo de relajación terminal, λ_0 , la viscosidad a velocidad de corte nula, η_0 , la capacidad recuperable de estado estacionario, J_e^0 , y el módulo de *plateau*, G_N^0 , calculados a partir de los espectros de relajación de los PBLs resultan muy similares a los obtenidos directamente de los datos experimentales. Esto muestra que los espectros de relajación discretos que se han calculado capturan razonablemente bien la dinámica molecular del régimen viscoelástico lineal de los PBLs tanto en la región terminal como en la de transición.
- El mayor de los tiempos de relajación de los PBLs, el cual corresponde al proceso más lento de relajación que domina la región terminal, es el más importante (tiene el η_i más grande). Este tiempo de relajación resulta proporcional a $M^{3.43}$, mientras que los otros dos son mucho menos dependientes del peso molecular. Además, en todos los modos de relajación, λ_i es directamente proporcional a η_i , lo que reafirma que ambos parámetros escalan de la misma manera con el peso molecular.
- En el caso de los PBEs, un ajuste razonable de los módulos dinámicos que abarque tanto la región terminal como la de transición (al menos hasta el mínimo en G'') se logra usando un mayor número de modos de relajación que en el caso de los PBLs (excepto en el polímero de menor peso molecular). El máximo número de modos utilizado fue de seis en el caso del material de mayor peso molecular.
- Los parámetros viscoelásticos lineales de los PBEs (λ_0 , η_0 , J_e^0 , G_N^0), calculados a partir de los coeficientes de ajuste del MM, también resultan similares a los determinados con el comportamiento límite experimental de los módulos dinámicos.
- La dependencia del mayor de los tiempos de relajación de los PBEs con el peso molecular queda razonablemente descrita por un modelo potencial con un exponente cercano a 6

(coincidiendo con las observaciones de Osaki y colaboradores (1990)). El segundo y tercer modo de relajación presentan dependencias menos destacadas con el peso molecular que el primero, pero aún importantes (cercanas a M^4 y $M^{2.5}$, respectivamente).

- El ajuste de los módulos dinámicos de la región terminal de los PBEs con dos modos de relajación, aún cuando no da lugar a una descripción de muy buena calidad, permite cuantificar y analizar los dos procesos de relajación dominantes en estas estructuras, los de las moléculas globales y los de las ramas. Esto queda confirmado por la coincidencia del segundo tiempo de relajación calculado de esta manera con el valor de $1/\omega_{\max}$, que sería el tiempo característico de la rama para retornar al equilibrio (Roovers, 1985).
- Cuando los tiempos de relajación de los dos procesos antes mencionados, dominantes en la región terminal, se analizan en función del peso molecular, se observa que ambos conjuntos se pueden ajustar con un modelo potencial, con un exponente de 5.71 para el primer modo y de 3.17 para el segundo. Según algunos trabajos, el tiempo de relajación de las ramas debiera corresponder a un proceso de tipo de Rouse ($\propto M_a^2$), sin embargo en esta tesis se observa una dependencia más importante coincidiendo con datos reportados por Graessley y Roovers (1979) y Fetters y colaboradores (1993).
- Los polímeros lineales pueden ser superpuestos en curvas maestras con el peso molecular, pero para las estrellas esto no es posible, debido a que presentan mecanismos de relajación diferentes al de los polímeros lineales, tales como la relajación de las ramas
- La universalidad del espectro de relajación terminal de los PBLs hace posible construir curvas maestras de los módulos dinámicos a una dada temperatura de referencia y a un dado peso molecular de referencia. Para los PBEs esto no es posible.

Comportamiento viscoelástico no-lineal

- Los coeficientes particulares de los distintos modelos no-lineales usados en esta tesis se determinaron por ajuste de las predicciones de estos modelos en flujo de corte en estado estacionario a los datos de las funciones viscométricas (ampliadas con los datos dinámicos mediante las reglas de *Cox-Merz* y de *Laun*).
- El modelo empírico de *White-Metzner* (MWM) permite reproducir con bastante exactitud las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ al usar un modelo flexible como el de Carreau para su ajuste. Sin embargo, este modelo sólo resulta cualitativamente correcto para predecir $\Psi_1(\dot{\gamma})$ y muy

pobre para describir los flujos de corte transitorios ya que sólo puede predecir variaciones monotónicas de las funciones materiales con el tiempo. Este defecto del MWM enfatiza la importancia de la existencia de términos no-lineales en $\underline{\tau}$ y/o $\underline{\dot{\gamma}}$ para lograr captar, al menos cualitativamente, las complejas variaciones que sufren las tensiones durante el reacomodamiento de las conformaciones moleculares que ocurren en los flujos transitorios.

- Los PBs lineales y en estrella, a pesar de presentar comportamientos muy diferentes de los módulos dinámicos, presentan funciones viscométricas que, al ser ajustadas con tres modelos reológicos no-lineales provenientes de distintas teorías moleculares dan lugar a coeficientes de estos modelos que son prácticamente invariantes con la arquitectura molecular y con el peso molecular. El “factor de movilidad” α del *modelo de Giesekus* (MG) está asociado a movimientos Brownianos anisotrópicos, la “constante de deslizamiento” ξ del *modelo de Phan-Thien y Tanner* (MPTT) está relacionada al movimiento “no-afín” de los puntos de entrelazamiento de la red polimérica respecto del continuo, y el coeficiente β del *modelo de Wagner* (MW) está asociado a la ruptura de entrelazamientos de la red polimérica en función de la deformación aplicada. La independencia que se aprecia en los valores de todos estos coeficientes con el peso molecular y la arquitectura molecular indicaría que la estructura segmental (de relativo corto alcance y, por lo tanto, tiempos de relajación relativamente chicos) es muy similar en todos los materiales (lo que está reforzado por el hecho que todos los polímeros presentan el mismo peso molecular entre entrelazamientos) y que la dinámica de las moléculas en estrella no está afectada por el único punto de entrecruzamiento cuando son sometidas a flujo de corte con deformaciones relativamente grandes (en el rango no-lineal), en las que los procesos de relajación dominantes son precisamente los de estructuras de relativo corto alcance.
- Dentro de los flujos considerados en esta tesis, las predicciones de los modelos sólo muestran diferencias más apreciables en los flujos de corte transitorios. En este sentido:
 - el MPTT es el único que predice oscilaciones después del sobrepico inicial de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$, aunque de mayor magnitud que las observadas experimentalmente,
 - el MG es el que predice curvas de viscosidad transitoria que más frecuentemente se aproximan a los resultados experimentales, y es el único que predice que la deformación a la cual ocurre el sobrepico en estas curvas no es constante sino con el logaritmo de la velocidad de deformación (coincidiendo con la evidencia experimental),
 - en la inserción del flujo de corte, el MW es el que más subestima la deformación a la

cual el flujo comienza a afectar las conformaciones de las moléculas, alejando $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ de la envolvente lineal, y es el que más sobreestima la deformación a la cual ocurre la tensión máxima (sobre todo en los PBEs, donde ambos parámetros se pudieron medir con más precisión), y

- el MPTT es el que predice el menor alejamiento de $G(\gamma_0, t)$ respecto del módulo de relajación lineal mientras que el MW es el que, en general, señala el mayor alejamiento. Los tres modelos coinciden con los resultados experimentales en cuanto al rango de deformaciones en las que el módulo de relajación medido es parte de la envolvente lineal o no, y coinciden en que el alejamiento de las curvas de $G(\gamma_0, t)$ respecto de las de $G(t)$ en el rango de deformaciones cubierto es pequeño. Sin embargo, por este mismo motivo, y dada la rápida relajación de los polímeros considerados, no se puede concluir cuál de los tres modelos no-lineales se acerca más al comportamiento experimental.

- Dado que entre los tres modelos provenientes de teoría moleculares que se han considerado, el MPTT y el MW provienen de teoría de redes y poseen coeficientes que modelan los efectos que el flujo podría tener sobre los puntos de entrelazamientos, mientras que el MG proviene del modelado de moléculas individuales con un coeficiente no-lineal que contempla el movimiento anisotrópico de estas moléculas debido a la presencia del “entorno”, se podría concluir que la “física” detrás de este último modelo es la que mejor representa la situación de flujo de los polímeros analizados dentro del rango de flujo cubierto y en el rango de pesos moleculares considerado.

5.5 Referencias

- Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids*, vol. 1: *Fluid Mechanics*, 2da. ed. (Wiley-Interscience, N.Y., 1987).
- Fetters, L.J.; Kiss A.D.; Pearson, D.S.; Quack, G.F.; Vitus F.J. *Macromolecules*, **26**, 647 (1993).
- Graessley W.W.; Roovers, J. *Macromolecules*, **12**, 959 (1979).
- Osaki, K.; Takatori, E.; Kurata, M.; Watanabe, H.; Yoshida, H.; Kotaka, T. *Macromolecules*, **23**, 4392 (1990).
- Papanastasiou, A.C.; Scriven, L.E.; Macosko, C.W. *J. Rheol.*, **72**, 387 (1983).
- Pearson, D.S.; Helfand E. *Macromolecules*, **17**, 888 (1984).
- Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W.T. *Numerical Recipes* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, EEUU, 1986).
- Quinzani, L.M.; McKinley, G.H., Brown, R.A.; Armstrong, R.C. *J. Rheol.*, **34**, 705 (1990).
- Raju, V.R.; Menezes E.; Marin, G.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **14**, 1668 (1981).
- Roovers, J. *Polymer*, **26**, 1091 (1985).

Capítulo VI

Caracterización Físico-Molecular de Polibutadienos Parcialmente Hidrogenados

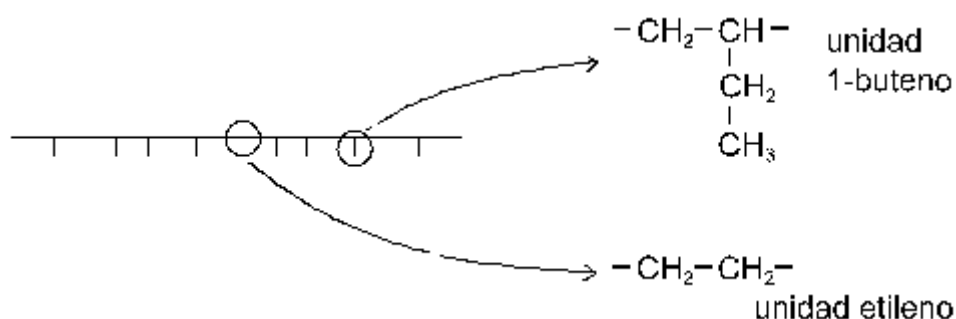
En la literatura se reportan numerosos trabajos sobre la estructura y el comportamiento morfológico de PBs y de polibutadienos totalmente hidrogenados (HPB) con distribución muy angosta de pesos moleculares (Rachapudy *et al.*, 1979; Carella *et al.*, 1984; Colby *et al.*, 1987, 1991; Fetters *et al.*, 1994; Graessley *et al.*, 1994; Pearson *et al.*, 1994; Crist y Howard, 1999; Hadjichristidis *et al.*, 2000; Lohse *et al.*, 2002; Pérez, 2003). Sin embargo poco se ha investigado sobre el proceso catalítico por el que se realiza la hidrogenación del PB y las etapas intermedias de la hidrogenación parcial. Rosedale y Bates (1988) son los únicos otros autores que estudiaron este proceso. Ellos analizaron la hidrogenación parcial de polivinil-etileno (PVE) en ciclohexano utilizando catalizadores de Pd soportados en CaCO_3 . El PVE es un PB con un contenido de vinilos de aproximadamente 99%.

En el presente Capítulo se analiza la estructura de una serie de PBs parcialmente hidrogenados (PHPB) obtenidos controlando el tiempo de reacción de la hidrogenación catalítica de fracciones de uno de los PBs sintetizados para esta tesis, el PB85L. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante GPC, FT-IR, espectroscopia Raman, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Películas delgadas de los PHPBs fueron, además, sometidas a extracción con n-hexano a temperatura ambiente. Las fracciones de materiales solubles y no-solubles resultantes fueron caracterizados mediante FT-IR.

Se presentan a continuación los fundamentos del proceso de hidrogenación de PB y los detalles experimentales de la metodología empleada. Posteriormente se comentan los métodos de caracterización molecular y morfológica utilizados, y se realiza el correspondiente análisis y discusión de resultados. El estudio del comportamiento viscoelástico lineal de los PHPBs se exponen en el próximo Capítulo. Los resultados presentados en ambos Capítulos ya han sido publicados (Cassano *et al.*, 1998, 2000).

6.1 Hidrogenación - Fundamentos

La hidrogenación de polímeros obtenidos por polimerización aniónica es un mecanismo muy útil para generar materiales a ser utilizados en el estudio de la relación estructura-propiedades de polímeros. Este método no sólo permite contar con una nueva familia de polímeros modelo, sino también obtener materiales saturados que poseen la misma estructura molecular de largo alcance que los polímeros originales y que se diferencian de ellos únicamente en el grado de saturación. La hidrogenación total de PBs sintetizados aniónicamente da lugar a copolímeros modelo de etileno-1-buteno, generalmente identificados como PEB. En forma esquemática la estructura de estos polímeros es:



Las ramas etilo que hay en la molécula provienen de la hidrogenación de los grupos 1,2-vinilo existentes en el PB original. La cantidad de ramas etilo por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal y el porcentaje molar de unidades 1-buteno en el HPB se puede calcular a partir de la fracción molar de grupos vinilos en el PB, x , mediante las relaciones:

$$\frac{\text{Ramas etilo}}{100 \text{ átomos C}} = \frac{100x}{2x + 4(1-x)}$$

$$\% \text{ molar 1-buteno} = \frac{100x}{x + 2(1-x)}$$

ya que cada grupo 1,2-vinilo del PB contribuye con una unidad 1-buteno y, por lo tanto, con dos átomos de carbono a la cadena principal del HPB, y cada grupo 1,4-trans o 1,4-cis aporta dos unidades etileno, es decir, 4 carbonos.

Así, la hidrogenación de un PB con 7-8% de vinilos da origen a un PE con aproximadamente 4 mol% de grupos butenos, y unas 2 ramas etilo por cada 100 átomos de carbono de la cadena principal. Por este motivo el material obtenido por hidrogenación de un PB con bajo

contenido de vinilos se suele denominar PEB-2 (Fetters *et al.*, 1994). Este es un material semicristalino a temperatura ambiente que se asemeja al polietileno de baja densidad lineal (PEBDL) comercial, el cual es un copolímero de etileno y una α -olefina de cadena corta normalmente presente en baja concentración.

La hidrogenación de polímeros insaturados se puede realizar en forma catalítica o no catalítica. El método más utilizado en la hidrogenación sin catalizadores se basa en la reducción de diimida mediante reactivos que contienen hidrazida (Hahn, 1992; Edwards *et al.*, 1992; Fernyhough *et al.*, 2001; Liang *et al.*, 2006). Esta metodología tiene la ventaja de no requerir equipamiento especial, pero tiene varias desventajas sobre los otros métodos, tales como: alta incorporación de impurezas provenientes de los subproductos generados durante la reacción, alteraciones en la estructura molecular del producto deseado, degradación del polímero, etc.

En cuanto a la hidrogenación catalítica, ésta puede hacerse en forma homogénea o heterogénea. En la hidrogenación en fase homogénea se usan complejos de metales de transición que se encuentran en la misma fase que los reactivos (Edwards *et al.*, 1992; McManus y Rempel, 1995; Pérez, 2003; Wei *et al.*, 2005; Liu y Xiao, 2007; Kotzabasakis *et al.*, 2005, 2009). Los complejos de rodio, como el trifenilfosfina trisulfonada ($\text{Rh}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3\text{Na})_3$) y el catalizador de Wilkinson ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) son los más utilizados en la hidrogenación catalítica homogénea de olefinas insaturadas. Estos catalizadores resultan efectivos, de buena selectividad, y generalmente dan lugar a conversiones altas, pero pueden causar escisión de cadenas y/o contaminación con compuestos metálicos debido a dificultades en su extracción.

La hidrogenación en fase heterogénea utiliza generalmente catalizadores sólidos formados por metales de transición que se incorporan al medio de reacción en forma finamente dividida o soportados sobre sales inertes (Gotro y Graessley, 1984; Muñoz Peñaloza, 1996; Andreucetti, 1998; Hadjichristidis *et al.*, 2000; Tao *et al.*, 2000; Ness *et al.*, 2002; Liu y Xiao, 2007). Con este tipo de sistema reactivo se pueden lograr altas conversiones y, generalmente, mínima escisión de cadenas. La contaminación con metales prácticamente no existe y la extracción del catalizador es relativamente simple. No obstante, las reacciones son en general más lentas que en el proceso en fase homogénea y, consecuentemente, se necesitan condiciones de reacción más rigurosas. Si bien los sistemas heterogéneos han sido los de mayor éxito y han sido los más extensamente utilizados, ellos han mostrado dificultades para lograr la saturación completa de poliisoprenos y copolímeros con poliestireno de alto peso molecular, y los resultados de la hidrogenación han mostrado ser dependientes de las condiciones de operación,

impurezas en el reactor, y el lote y tamaño de partículas del catalizador. En el caso de la hidrogenación del PB en fase heterogénea, los catalizadores más utilizados han sido los de Pd al 5% soportado en CaCO_3 o BaSO_4 (Rachapudy *et al.*, 1979; Gehlsen y Bates, 1993; Tao *et al.*, 2000). Su éxito se debe a la supuesta ausencia de reacciones secundarias que afecten la estructura molecular del polímero, permitiendo obtener la saturación completa de los dobles enlaces del PB. Los pasos principales del proceso de hidrogenación del PB serían: a) reducción del metal del catalizador por parte del hidrógeno; b) adsorción de la molécula de PB sobre la superficie del catalizador; c) rotura de uno o varios dobles enlace del PB y formación de enlaces con el metal; y d) transferencia de átomos de hidrógeno a la molécula que finalmente se aleja del catalizador.

La hidrogenación heterogénea de una macromolécula se realiza de manera equivalente a la de moléculas pequeñas (como es la hidrogenación de benceno o etileno sobre Pt o Pd). Sin embargo, el tamaño de la macromolécula agrega un grado de complejidad que no se tiene en la hidrogenación de una molécula pequeña. El tamaño grande de aquellas restringe su accesibilidad a los sitios activos del catalizador y puede impedir la completa adsorción/reacción de las unidades repetitivas. En 1984, Schulz y Worsfold examinaron el mecanismo de la hidrogenación heterogénea de PI en Pd/ CaCO_3 a 25°C y 14 psig de H_2 . Usando ^{13}C NMR y experimentos de degradación, ellos determinaron que la hidrogenación de las cadenas de PI ocurre en dos etapas: en una primera adsorción, ocurre la hidrogenación de secuencias largas de unidades monoméricas antes de que la molécula se desorba de la superficie del catalizador, y luego ocurre otro proceso de adsorción/reacción. En 1988, Rosedale y Bates encontraron que el mismo mecanismo se daba en la hidrogenación de 1,2-polibutadieno (o polivinil-etileno, PVE) usando Pd/ CaCO_3 a 70°C y 500 psig de H_2 . Estos autores encontraron que en el primer paso de adsorción se produce la hidrogenación de aproximadamente un 85% de los dobles enlaces de cada molécula de PVE, independientemente del grado de hidrogenación global. De esta manera, en un proceso de hidrogenación parcial en el que se pretende una hidrogenación global inferior al 85% se obtienen mezclas de moléculas de PVE hidrogenadas un 85% y de otras sin hidrogenar. Recién una vez que prácticamente todo el material alcanza el 85% de hidrogenación, se comenzarían a hidrogenar los dobles enlaces restantes de cada molécula. En un trabajo posterior, Nakatani y colaboradores (1998) mostraron que muestras de PS atáctico parcialmente hidrogenadas presentaban morfologías con separación de fases, sugiriendo que parte del material estaba altamente hidrogenado y parte permanecía insaturado, por lo que el proceso de hidrogenación de PS atáctico también ocurriría en dos etapas.

6.2 Hidrogenación Parcial de Fracciones de PB

El polímero seleccionado para la hidrogenación es el PB85L, que posee 7.4 % de grupos vinilo, 85.4 kg/mol de peso molecular (M_v) y 1.06 de polidispersión. La hidrogenación de fracciones de este material se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento propuesto por Rachapudy *et al.* (1979). Las reacciones se efectuaron en un reactor Parr de 2 litros, atmósfera de hidrógeno cromatográfico y 500 psi ($3,45 \times 10^6$ Pa) de presión. Algunas de las reacciones de hidrogenación parcial se realizaron en presencia de un catalizador de 5% de Pd soportado en CaCO_3 (*Strem*), a una temperatura de 75°C y usando ciclohexano como solvente. Las restantes se efectuaron con un catalizador de 5% de Pd soportado en BaSO_4 , usando heptano como solvente y a una temperatura de 98°C. Las fracciones de polímero a hidrogenar se disolvieron en solvente 0.5-1% (w/v) y se mezclaron con 0.01 mol de catalizador activo por cada mol de dobles enlaces presentes en el polímero. Los solventes fueron previamente destilados y guardados en la oscuridad sobre hilos de Sodio metálico para su deshidratación. Las hidrogenaciones se llevaron a cabo bajo agitación vigorosa para asegurar el contacto de las fases intervinientes.

El estudio se comenzó usando el sistema Pd/ CaCO_3 , que es el originalmente propuesto por Rachapudy *et al.* (1979) y el más usado en la literatura. Sin embargo, la imposibilidad de obtener hidrogenación completa con nuevos lotes de este catalizador (aunque el proceso se había llevado a cabo previamente con éxito con el PB85L y otros PBs), llevó a utilizar en algunos casos el sistema Pd/ BaSO_4 .

En total se prepararon siete materiales con distintos grados de hidrogenación. Los grados de hidrogenación se controlaron con el tiempo de reacción (entre 0.5 y 12 h). En la Tabla 6.1 se listan los polímeros obtenidos y el sistema catalítico utilizado en cada caso. El número que aparece en la identificación de los materiales corresponde al grado de hidrogenación global de los polímeros, como se comentará a continuación.

6.3 Caracterización y discusión

6.3.1 Grado de hidrogenación global

El grado de hidrogenación global de los materiales se determinó midiendo por FT-IR (*Nicolet 520*) la concentración de los dobles enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilos remanentes usando soluciones de polímeros con concentraciones de aproximadamente 20 g/l. Se trabajó a una

Tabla 6.1 - Polímeros obtenidos y sistema de reacción utilizado en cada hidrogenación

Material	Soporte	Solvente
PHPB02	CaCO ₃	Ciclohexano
PHPB12	CaCO ₃	Ciclohexano
PHPB21	CaCO ₃	Ciclohexano
PHPB38	BaSO ₄	Heptano
PHPB57	CaCO ₃	Ciclohexano
PHPB89	BaSO ₄	Heptano
PHPB100	BaSO ₄	Heptano

temperatura de 90°C usando tolueno como solvente y una celda calefaccionada con ventanas de KBr. Las concentraciones de los dobles enlaces remanentes 1,4-trans y 1,2-vinilos se relacionaron a las del PB de partida (PB85L), de manera de obtener el porcentaje de hidrogenación relativo de cada uno de los tipos de insaturaciones. El PB85L tiene 7.4, 47.3 y 45.3 % de dobles enlaces 1,2-vinilos, 1,4-trans y 1,4-cis respectivamente. Estos valores fueron determinados por medidas en soluciones de disulfuro de carbono (ver Sección 3.5.1). La proporción de insaturaciones 1,4-cis remanente en las fracciones hidrogenadas no puede ser determinada dado que el pico del espectro correspondiente a este grupo queda solapado por otros picos tales como el de los grupos metilenos (-CH₂-) y algunas bandas del tolueno. Por lo tanto, la proporción de dobles enlaces 1,4-cis fue estimada para los cálculos asumiendo que la relación de número de enlaces 1,4-trans a 1,4-cis se mantiene constante en el proceso de hidrogenación¹. El PB de partida tiene cantidades similares de dobles enlaces 1,4-cis y 1,4-trans, que suman aproximadamente un 93% del total de dobles enlaces presentes. Asumiendo, entonces, que estos dos tipos de dobles enlaces se hidrogenan en el mismo grado, el porcentaje de hidrogenación global se calculó con una regla de mezclado lineal pesando con un factor de 0.93 el resultado obtenido para la saturación de los grupos 1,4-trans y con un factor de 0.07 el de las adiciones 1,2-vinilos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.2.

Debido a las pequeñas cantidades de vinilos remanentes en los materiales parcialmente hidrogenados, las absorbancias de estos grupos son más difíciles de medir que las de las adiciones 1,4-trans. Los errores experimentales asociados están en el orden del 2 y el 30% para los enlaces trans y vinilos respectivamente. Sin embargo, dado que al calcular el grado de hidrogenación

¹ Basados en mediciones de espectroscopía Raman, como se verá en el punto 6.3.2

nación global, éstos últimos están pesados con un factor de 0.07, el efecto que podría causar el error asociado con las mediciones de las absorbancias de estos enlaces se ve muy reducido.

Esta técnica no permite obtener información de la distribución de las insaturaciones sino solamente de los porcentajes globales de insaturaciones presentes. Carella *et al.* (1984), usando ^1H NMR y ^{13}C NMR, determinaron que los vinilos y los etilos presentes en los PBs y HPBs con bajo contenidos de vinilos (obtenidos análogamente a los materiales de este trabajo) se distribuyen esencialmente al azar a lo largo de las cadenas.

Notación: los PBs parcialmente hidrogenados se identifican con el nombre **PHPB#**, donde el símbolo # indica el grado de hidrogenación global de cada polímero calculado a partir de los datos de FT-IR.

Tabla 6.2 - Resultados de la microestructura química de los polibutadienos parcialmente hidrogenados obtenidos por espectroscopia FT-IR y FT-Raman. El PB original posee 47.3, 45.3 y 7.4 % de adiciones 1,4-trans, 1,4-cis y 1,2-vinilos respectivamente.

Material	FT-IR (% hidrogenación)			FT-Raman (% altura relativa)		
	1,4-trans ^(c)	vinilos ^(c)	% global ^(d)	trans	cis	vinilos
PB85L	0	0	0	47	37	17
PHPB02	2	2	2	46	37	18
PHPB12 ^(a)	12	9	12	---	---	---
PHPB21	21	26	21	48	36	16
PHPB38 ^(a,b)	38	31	38	---	---	---
PHPB57 ^(a)	57	63	57	---	---	---
PHPB89 ^(b)	88	>99.5	89	66	28	6
PHPB100 ^(b)	>99.5	>99.5	>99.5	---	---	---

(a) materiales no analizados por FT-Raman.

(b) materiales obtenidos con catalizador soportado en BaSO₄.

(c) cociente de la cantidad de adiciones 1,4-trans y 1,2-vinilo saturadas en la hidrogenación de cada material respecto de la correspondiente cantidad de insaturaciones originalmente presentes en el PB.

(d) grado global de hidrogenación calculado como:

$$\% \text{ global} = 0.07 \times \% \text{ de enlaces } 1,2\text{-vinilo saturados} + 0.93 \times \% \text{ de enlaces } 1,4\text{-trans saturados}$$

6.3.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de uso frecuente en la caracterización de polímeros. Si bien ya en 1932 se reportó el espectro Raman del poliestireno (Signer y Weiler,

1932), el uso de esta técnica cobró ímpetu recién a partir de la aparición de las fuentes monocromáticas de luz Láser (Gerrard y Maddams, 1986). La espectroscopia Raman involucra fenómenos de superficie, por lo que las muestras utilizadas en el análisis no necesariamente tienen que estar en solución ni ser traslúcidas. No obstante, los espectros no dan información cuantitativa si no se cuenta con estándares internos, y los resultados podrían estar afectados por fluorescencia de grupos químicos y por la orientación y cristalinidad que el material pudiera haber adquirido durante su procesamiento (Gerrard y Maddams, 1986).

La información que se puede obtener de espectros Raman es similar a la disponible por espectroscopia IR pero, como los efectos Raman de los grupos no-polares tienden a ser más intensos, cierta información puede resultar más accesible en estos estudios. En particular, los modos de estiramiento de los dobles enlaces C=C dan una señal muy intensa en estos espectros. Cada uno de los isómeros del polibutadieno tiene asignado una banda de vibración Raman que se ubica en 1650, 1664 y 1639 cm^{-1} para los dobles enlaces en posiciones cis, trans y vinilos respectivamente (Poshyachinda *et al.*, 1991).

El PB original y tres de los materiales parcialmente hidrogenados (PHPB02, PHPB21 y PHPB89) fueron analizados por espectroscopia Raman por el Dr. E. Varetti del *Departamento de Química Orgánica* de la *Facultad de Ciencias Exactas* de la *Universidad Nacional de La Plata*, usando un equipo FT-Raman (*Spex-Ramalog*). Los espectros de Raman de los materiales se muestran en la Fig. 6.1. A partir de estos espectros, se midieron las alturas relativas de los picos correspondientes al estiramiento de los tres tipos de dobles enlaces. Los resultados se muestran en la Tabla 6.2. Se puede apreciar que, a bajos grados de hidrogenación (hasta 21%), la cantidad relativa de dobles enlaces permanece constante. Esto apoya la suposición empleada en el cálculo del grado de hidrogenación global de que las in-

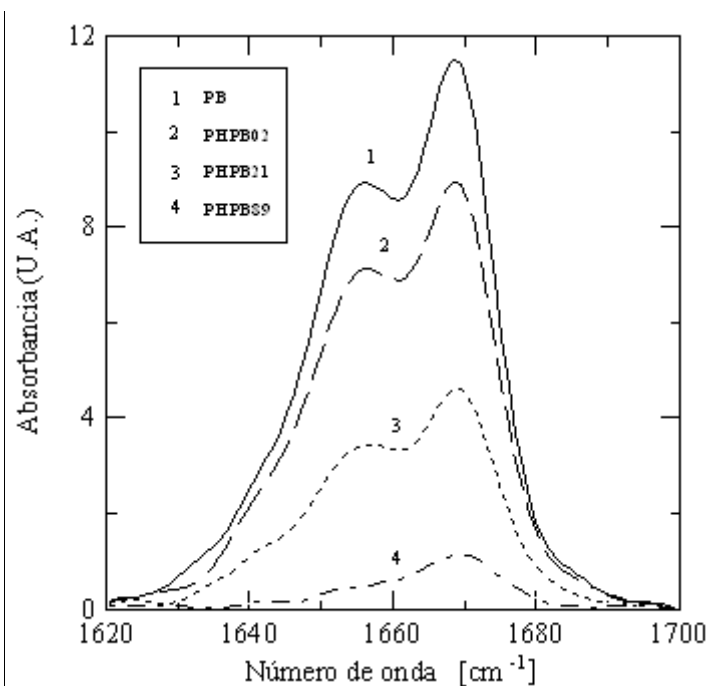


Figura 6.1 - Espectros Raman en la zona del estiramiento de los dobles enlaces de cuatro de los polímeros estudiados.

saturaciones 1,4-trans y 1,4-cis se hidrogenan en el mismo grado. El PHPB89 presenta mayor cantidad relativa de dobles enlaces 1,4-trans que 1,4-cis y 1,2-vinilos. Este material se diferencia de los otros en que su grado de hidrogenación es muy alto y en que el catalizador empleado está soportado en Pd/BaSO₄. De todas maneras, este resultado indicaría selectividad a altos grados de conversión, lo que también se desprende de las medidas de FT-IR.

6.3.3 Extracción de fracciones solubles

Muestras de cuatro de los PHPBs fueron sometidas a un proceso de extracción con n-hexano. Este es un solvente del PB pero no del PE. Pequeñas cantidades de los materiales PHPB12, PHPB38, PHPB57 y PHPB89 se sumergieron en aproximadamente 300 ml de n-hexano a temperatura ambiente en presencia de Santonox durante períodos de más de una semana. Posteriormente, las porciones no-solubles remanentes fueron sometidas al mismo proceso por segunda vez para asegurar que la extracción fuera completa. La fracción de material no-soluble de cada muestra fue secado en vacío hasta peso constante, determinándose con la relación de peso seco a peso inicial de la muestra la proporción de material no-soluble. Con estas fracciones se fabricaron películas delgadas que se utilizaron para determinar las concentraciones de dobles enlaces 1,4-trans y 1,2-vinilos remanentes, y así calcular el grado de hidrogenación del material no-soluble. En la Tabla 6.3 se listan las proporciones de material no-soluble obtenidas de cada material y los resultados de la espectroscopia FT-IR de las películas delgadas hechas a partir del material no-extraído en cada caso. Los grados de hidrogenación calculados en los cuatro casos son muy similares y no muestran una dependencia especial con la conversión de la reacción de hidrogenación. El promedio de los resultados da un porcentaje de hidrogenación del 89%. Se puede observar, sin embargo, que el PHPB89 posee una muy pequeña fracción de material soluble (~2%).

Por otra parte, la porción de la muestra PHPB38 disuelta durante la extracción fue precipitada en metanol frío, secada, y disuelta en disulfuro de carbono para ser analizada por FT-IR. Este estudio mostró que el material disuelto posee las mismas proporciones de dobles enlaces que el PB original, lo que indica que la porción soluble no fue hidrogenada en forma apreciable.

Se concluye, entonces, que los PHPBs analizados son una mezcla de un PB altamente hidrogenado (HHPB) y PB. El HHPB es un PB con aproximadamente 89% de sus dobles

Tabla 6.3 - Resultados de FT-IR correspondientes a las porciones no-solubles de algunos de los PHPBs

Material	FT-IR (% hidrogenación)			% peso HHPB ^(c)	% hidrog. global ^(d)
	1,4-trans ^(a)	vinilos ^(a)	% hidrog. promedio ^(b)		
PHPB12	89	96	89	11	10
PHPB38	92	96	92	41	38
PHPB57	84	96	85	63	53
PHPB89	90	>99.5	91	98	89

(a) cantidad de insaturaciones 1,4-trans y 1,2-vinilos hidrogenadas en cada caso relativo a las insaturaciones de cada tipo presentes en el PB original. (b) grado de hidrogenación promedio de los materiales no-solubles calculado como: $\% \text{ hidrog. promedio} = 0.07 \times \% \text{ de enlaces } 1,2\text{-vinilo saturados} + 0.93 \times \% \text{ de enlaces } 1,4\text{-trans saturados}$. (c) peso de material no-soluble (HHPB) relativo al peso de la muestra analizada. (d) grado de hidrogenación global de cada PHPB calculado como: $\% \text{ global} = \% \text{ peso HHPB} \times \% \text{ hidrog. promedio} / 100$.

ligaduras hidrogenadas. La última columna de la Tabla 6.3 lista el grado de hidrogenación global de cada material calculado considerando cada PHPB como una mezcla de HHPB y PB en las proporciones obtenidas de la extracción. Estos porcentajes son prácticamente iguales al grado de hidrogenación global medido para los materiales originales (ver Tabla 6.2).

Estos resultados son consistentes con la hipótesis de que el proceso de hidrogenación del PB con bajo contenido de vinilos, tanto en ciclohexano como en heptano, se produce de tal manera que cada molécula de polímero es hidrogenada en aproximadamente un 89% en un único paso de adsorción para las conversiones globales menores al 89%. Por lo tanto, para conversiones globales menores a 89%, los materiales resultantes son mezclas de moléculas hidrogenadas aproximadamente un 89% y de otras que nunca llegaron a adsorberse y que, por lo tanto, no se ven afectadas por el proceso de hidrogenación. Rosedale y Bates (1988) llegaron a una conclusión equivalente para la hidrogenación del PVE en ciclohexano usando catalizadores de Pd soportado en CaCO_3 . Usando GPC y espectroscopia ^1H MNR estos autores encontraron que inicialmente el proceso procede de manera que, durante el paso de adsorción de cada molécula de PVE desde la solución, se hidrogenan aproximadamente el 85% de los dobles enlaces. Esta concentración es aproximada, ya que se extrajo de resultados de resonancia magnética nuclear de una sola muestra de PVE parcialmente hidrogenado, la de 47% de grado de hidrogenación global. Este comportamiento fue explicado por Rosedale y Bates en base a las energías de adsorción de moléculas insaturadas simples en metales del grupo VIIIA. Estos autores concluyeron que las moléculas de polímero se adsorben inicialmente con facilidad en los cristales de Pd

debido a una energía de interacción altamente favorable. A medida que la molécula se hidrogena, la afinidad del polímero con la superficie se reduce, pero la molécula es suficientemente dinámica como para presentar otras unidades no reaccionadas a la superficie, prolongando de esta manera la adsorción e incrementado el grado de hidrogenación. Por su parte, y como ya se comentara anteriormente, Schulz y Worsfold (1984) y Nakatani y colaboradores (1998) encontraron, respectivamente, evidencia de que la hidrogenación heterogénea de PI y PS atáctico en Pd/CaCO₃ también procedería en dos etapas de adsorción/hidrogenación.

6.3.4 Distribución de pesos moleculares

Los PHPBs fueron caracterizados mediante GPC a 140°C en un equipo *Waters 150-C ALP/GPC* usando 1,2,4-TCB como solvente y columnas PLGel (*Polymer Labs.*) de 10⁶, 10⁴ y 500Å. La calibración del equipo se realizó con estándares de PS monodispersos. Los pesos moleculares promedio del PHPB100 se obtuvieron usando las constantes de Mark-Houwink para polietileno lineal ($K = 3.95 \times 10^{-4}$ ml/g y $\alpha = 0.726$ (Wild *et al.*, 1976)), y poliestireno ($K = 1.82 \times 10^{-4}$ ml/g y $\alpha = 0.656$ (Barlow *et al.*, 1977)), en TCB a 140°C. De esta manera, el peso molecular promedio en número, M_n , y en peso, M_w , del PHPB100 resultan:

$$\text{PHPB100 :} \quad M_n = 7.40 \times 10^4 \text{ g/mol} \quad M_w = 7.73 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

que determinan una polidispersión (PD) de 1.045. Es interesante notar que estos resultados son muy similares a los valores que se calculan a partir de los pesos moleculares del PB precursor:

$$\text{PB85L :} \quad M_n = 7.06 \times 10^4 \text{ g/mol} \quad M_w = 7.50 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

La incorporación de los átomos de hidrógeno a las moléculas de PB incrementa los pesos moleculares en un factor de 56/54, ya que se adicionan 2 átomos de hidrógeno por monómero (de peso molecular 54). Los pesos moleculares calculados de esta manera para el PHPB100 son $M_n = 7.32 \times 10^4$ g/mol y $M_w = 7.78 \times 10^4$ g/mol, concordando con los valores medidos.

La Fig. 6.2 muestra los cromatogramas del PB85L y cinco fracciones hidrogenadas. Para una mejor visualización, las curvas se presentan normalizadas teniendo en cuenta el máximo de cada uno de los cromatogramas. Se observa un corrimiento gradual a menores tiempos de elución con el incremento del nivel de saturación de los PHPB. El PB exhibe el mayor tiempo de elución, correspondiente a moléculas más flexibles y con menor volumen hidrodinámico. El PHPB100, por otro lado, exhibe el menor tiempo de elución, debido a moléculas menos flexible

y de mayor volumen hidrodinámico. Este comportamiento está en concordancia con los valores de distancia cuadrática media extremo a extremo, $\langle R^2 \rangle_0/M$, reportados por Fetters *et al.* (1994) a 140°C para un PB con 10% de contenido de vinilos ($\langle R^2 \rangle_0/M = 0.876 \text{ \AA}^2 \text{ mol/g}$) y un HPB con 2 ramas etilo cada 100 átomos de carbono esqueléticos ($\langle R^2 \rangle_0/M = 1.21 \text{ \AA}^2 \text{ mol/g}$).

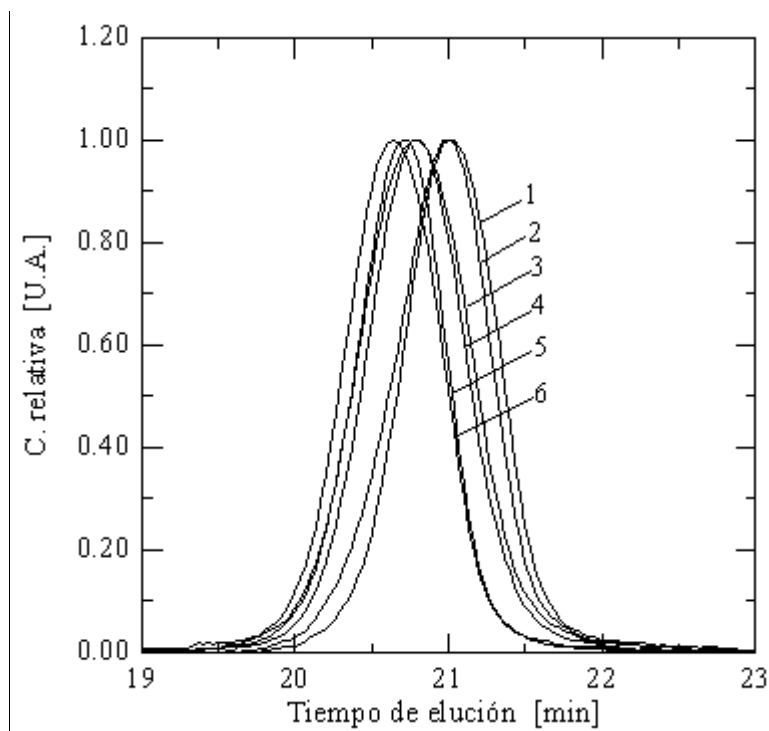


Figura 6.2 - Cromatogramas del PB y los materiales parcialmente hidrogenados. 1: PB; 2: PHPB12; 3: PHPB38; 4: PHPB57; 5: PHPB89; 6: PHPB100.

En el caso de los cromatogramas presentados por Rosedale y Bates, los materiales hidrogenados a partir de PVE muestran el comportamiento opuesto al que se ve en la Fig. 6.2. El motivo es que el tiempo de elución correspondiente al PVE es menor al del polietileno (PEE) (PVE totalmente hidrogenado), el cual eluye a tiempos mayores. Esto también está de acuerdo con los valores de distancia cuadrática media extremo a extremo reportados en la literatura (Fetters *et al.*, 1994) que muestran que las moléculas de PEE tienen menores volúmenes hidrodinámicos que el PVE original.

La Fig. 6.2 muestra, además, que para grados de hidrogenación intermedios se produce un leve ensanchamiento de los cromatogramas. Se observa que las curvas 3 y 4 comienzan cerca de las 5 y 6 a tiempos de elución pequeños pero terminan cerca de las curvas 1 y 2 a tiempos de elución grandes. Estos cromatogramas no muestran la clara distribución bimodal que se observa

en el caso de los cromatogramas de los PVE parcialmente hidrogenados (Rosdale y Bates, 1988) probablemente porque la diferencia entre los volúmenes hidrodinámicos de las moléculas de PVE y PEE es mayor que la que existe entre los materiales de este estudio. En la Fig. 6.3 se presentan nuevamente los cromatogramas del PB85L y el PHPB89, y la curva que resulta de sumar en una proporción 50:50 esos dos cromatogramas previamente normalizados con áreas iguales. Se puede observar que, en concordancia con los resultados experimentales de la Fig. 6.2, esta curva, que sería el resultado esperado para una mezcla ideal de 50% PB y 50% HHPB, no muestra evidencia de una distribución bimodal.

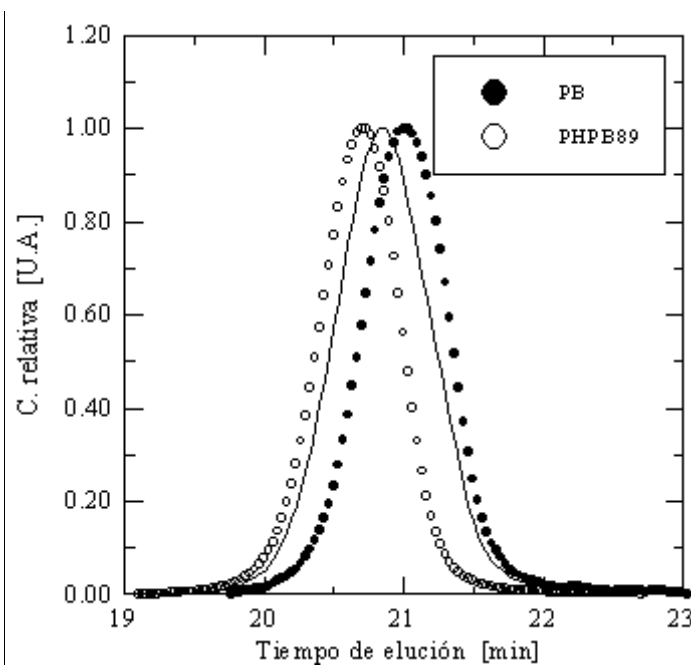


Figura 6.3 - Cromatogramas del PB y el PHPB89. Línea llena: curva calculada sumando los dos cromatogramas previamente normalizados por áreas para formar una mezcla de composición 50/50.

6.3.5 Análisis térmico

Cuando en un polímero hay una transición de primer orden, tal como una cristalización o una fusión de cristales, se produce una transición exotérmica o endotérmica. En cambio en una transición de segundo orden, tal como una transición vítrea, se produce un cambio abrupto en la capacidad calorífica del material. La técnica de DSC permite medir la energía diferencial necesaria para mantener la muestra y una referencia a la misma temperatura durante un programa de calentamiento o enfriamiento lineal. La energía diferencial se registra en función del tiempo (o la temperatura), dando picos en el caso de las transiciones de primer orden, y discontinuidades en la línea de base en el caso de las transiciones de segundo orden.

Todos los materiales de este estudio fueron sometidos a un análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo *Perkin Elmer DSC-2C*. Se cubrieron los rangos desde -140 hasta 0°C y desde -10 hasta 120°C utilizando una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en ambos rangos de temperatura. Las muestras analizadas en el rango más alto de

temperaturas fueron previamente sometidas a una misma historia térmica, esto es, fundido a 120°C y enfriamiento hasta -10°C a una velocidad de 20°C/min. La calibración del equipo se realizó usando ciclohexano en los ensayos a bajas temperaturas (ya que presenta dos transiciones de primer orden en las temperaturas de 186.1 y 279.7 K) e Indio (fusión a 429.8K) y agua destilada (fusión a 0°C) a altas temperaturas.

En la Tabla 6.4 se listan las temperaturas de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m) medidas en el DSC para todos los materiales. Para el PB85L se midió una T_g de -97°C, que concuerda con el valor esperado para un PB con esa microestructura (Carella *et al.*, 1984). Todos los materiales parcialmente hidrogenados presentaron una transición vítrea en los estudios a bajas temperaturas (rango entre -140 y 0°C) que se hacía cada vez menos evidente a medida que aumentaba el grado de hidrogenación global. Los resultados muestran que la T_g medida no depende del estado de hidrogenación del polímero. El valor promedio resultante es de -96.6°C (con una desviación estándar de 1.1°C), coincidiendo con la T_g del PB. En el caso de PHPB89 y PHPB100 no se detectó ninguna transición en el rango de temperaturas bajas.

Por otra parte, todos los materiales hidrogenados muestran una transición endotérmica en el rango de -10 a 120°C correspondiente a un proceso de fundido. Todos los PHPBs presentan temperaturas de fundido muy similares (ver Tabla 6.4). El valor promedio de la T_m es de 103.2°C (con una desviación estándar de 1.2°C). El PHPB100 presenta una temperatura de fusión algo superior ($T_m = 106^\circ\text{C}$).

Tabla 6.4 - Resultados del análisis térmico

Material	Análisis Térmico	
	T_g [°C]	T_m [°C]
PB	-97	-
PHPB02	-97	104
PHPB12	-96	104
PHPB21	-95	101
PHPB38	-98	103
PHPB57	-97	104
PHPB89	-	103
PHPB100	-	106

La Fig. 6.4 muestra el calor de fusión de cada PHPB relativo al del PHPB100 (dado por el cociente del área bajo la curva de fusión de cada termograma y el peso de la muestra utilizada). Estos datos sugieren un incremento lineal en el calor de fusión con el incremento del grado de hidrogenación hasta la conversión del 89%. La línea llena en la figura corresponde al ajuste lineal de los datos para conversiones globales menores al 89%. La extrapolación a 100% de conversión (línea punteada) da un valor de calor de fusión bastante menor que el determinado experimentalmente para el PB totalmente hidrogenado. Esto es una consecuencia de la diferencia en la estructura cristalina del PHPB100 y del material altamente hidrogenado (~89%) presente en los PHPBs (el HHPB) cuyas moléculas poseen porciones de material no-hidrogenado. Para confirmar esta conclusión se preparó una mezcla formada por un 70.0% de material totalmente hidrogenado (PHPB100) y un 30.0% de PB original, y se la analizó en el DSC. El valor medido del calor de fusión para esta mezcla, que también se muestra en la Fig. 6.4, cae sobre la línea de pendiente unitaria que pasa por el origen, y no sigue el comportamiento de las mezclas parcialmente hidrogenadas.

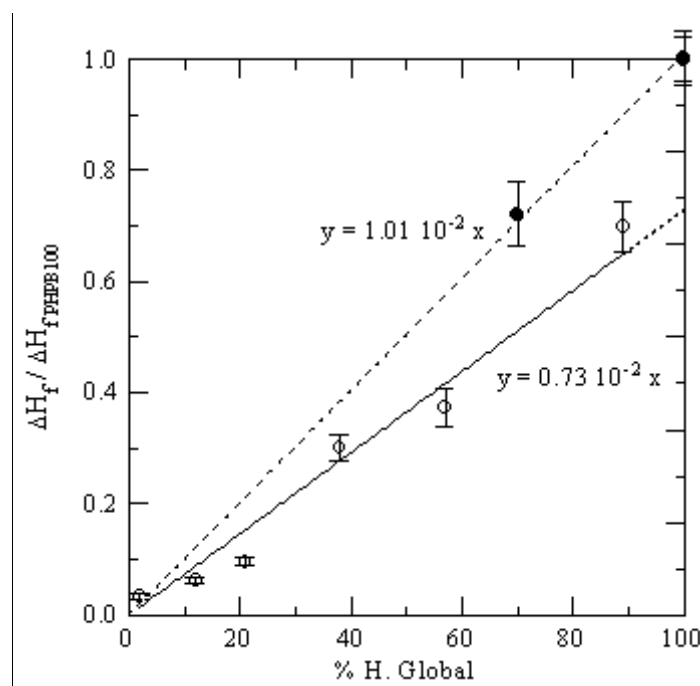


Figura 6.4 - Calor de fusión de los polímeros hidrogenados relativos al del PHPB100 en función del grado de hidrogenación global. Símbolos: ○: PHPBs, ●: PHPB100 y mezcla 70/30 de PHPB100 y PB. Línea llena: ajuste lineal de los datos para conversiones menores al 89%. Línea de rayas: ajuste lineal de los datos del PHPB100 y la mezcla preparada.

Los resultados anteriormente comentados muestran que las mezclas de PB con HHPB obtenidas por la hidrogenación parcial del PB para conversiones pequeñas e intermedias (12-89%) son mezclas inmiscibles. Esta conclusión fue corroborada por resultados reológicos que se muestran en el Capítulo siguiente.

6.3.6 Estructura de fase de los PHPBs

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica muy utilizada en el estudio de la estructura de fases de mezclas poliméricas por observación de superficies de muestras especialmente preparadas para tal fin. La microscopía electrónica se basa en la medición de la interacción de un haz de electrones (acelerados a 1-50 keV) con una superficie sólida contra la cual choca. Algunos electrones son dispersados (backscattered) debido a la interacción electrostática entre la carga negativa del electrón libre en el haz "primario" y la carga positiva de un núcleo situado dentro del espécimen, fenómeno que se conoce como "dispersión de Rutherford". Otros electrones del haz primario interactúan directamente con los átomos del espécimen, chocando y sacándolos de órbita, produciendo electrones "secundarios". Luego que un electrón secundario ha sido removido de una órbita inferior, un electrón más alejado tomará su lugar, con la emisión de un fotón ($h\nu$), que usualmente está en el espectro electromagnético en el rango de los rayos X.

La dispersión de Rutherford es un proceso elástico en el cual los electrones cambian su dirección sin pérdida de energía cinética, por lo que pueden escapar de la superficie y ser medidos por un aparato situado cerca de la muestra. Por otra parte, los electrones secundarios tienen mucha menos energía (0-200 eV), pero una proporción de éstos puede escapar de la superficie y ser detectados. El proceso por el cual se produce un electrón secundario es una interacción inelástica en la cual se pierde parte de la energía de los electrones primarios. Estos continúan con energías algo inferiores, por lo que pueden realizar muchas colisiones antes de que su energía entre en el umbral en el cual pasan a ser electrones secundarios. Entonces, el número de electrones secundarios que escapan de la superficie puede exceder el número de electrones primarios. El número de electrones secundarios depende de las especies atómicas presentes en el espécimen y del ángulo entre el haz primario y la superficie. Este hecho permite lograr contraste en las imágenes obtenidas en SEM. De manera similar, estos dos factores determinan la cantidad de electrones primarios que son dispersados. Por otra parte, cada fotón de rayos X tiene una longitud de onda característica de la transición energética entre los estados

atómicos, y es específica del elemento donde se produce. Esto permite que, midiendo la longitud de onda del fotón, se puede identificar el elemento donde incide. Las interacciones descritas no sólo se aplican a la superficie. Dependiendo de la energía del haz de electrones, estos pueden penetrar en el material una distancia de hasta 1 μm , dependiendo también de los átomos presentes en el interior de la muestra.

Para el estudio de polímeros por SEM hay que tener en cuenta que éstos son malos conductores de la electricidad, por lo que se cargan muy fácilmente cuando son bombardeados por los electrones, haciendo que estas cargas interactúen con las incidentes y con las que producen la señal, distorsionando la imagen. Por ello generalmente se aplica una capa fina de material conductor sobre la superficie por deposición. Otro efecto a tener en cuenta es que el polímero puede ser dañado por los electrones incidentes, limitando el rango de aceleración de electrones utilizado.

En este trabajo se estudió la morfología de fases de cuatro HPPBs (PHPB12, PHPB38, PHPB57 y PHPB89) usando un microscopio diferencial de barrido (*JSM-35CF* de *Jeol*) con una aceleración de voltaje de 6 kV. Muestras de estos materiales (de aproximadamente 3 mm de ancho, 0.5 mm de espesor y 15 mm de largo) se fundieron a 120°C para luego ser bruscamente enfriadas en un baño de agua-hielo con el fin de conservar la estructura del fundido. Las muestras así preparadas fueron sumergidas en nitrógeno líquido donde se les efectuó una fractura vítrea. Una de las dos mitades de cada probeta fue posteriormente sumergida en hexano (con Santonox como antioxidante) durante aproximadamente un día, de manera de extraer la fase soluble (el PB no reaccionado) y lograr contraste entre las fases. Las muestras fueron luego secadas en vacío para extraer el solvente y colocadas en los portamuestras donde se les aplicó una capa de oro por evaporación. En la Fig. 6.6 se presentan una serie de micrografías representativas de las morfologías de fase observadas en las muestras de PHPB sometidas a extracción con hexano.

Las micrografías de las mitades de las probetas que no fueron sumergidas en hexano resultan difíciles de interpretar en términos de morfología. Todas las imágenes resultan muy homogéneas, mostrando superficies muy planas y sin contrastes. Como ejemplo, la Fig. 6.5 presenta las imágenes correspondientes al PHPB12 en dos ampliaciones. Las fotografías de las superficies sometidas a extracción (Fig. 6.6) muestran, en cambio, un buen contraste de las distintas fases. El PHPB89 es el único material parcialmente hidrogenado que no presenta diferencias apreciables (a los niveles de ampliación usados) entre la fracción tratada con solvente

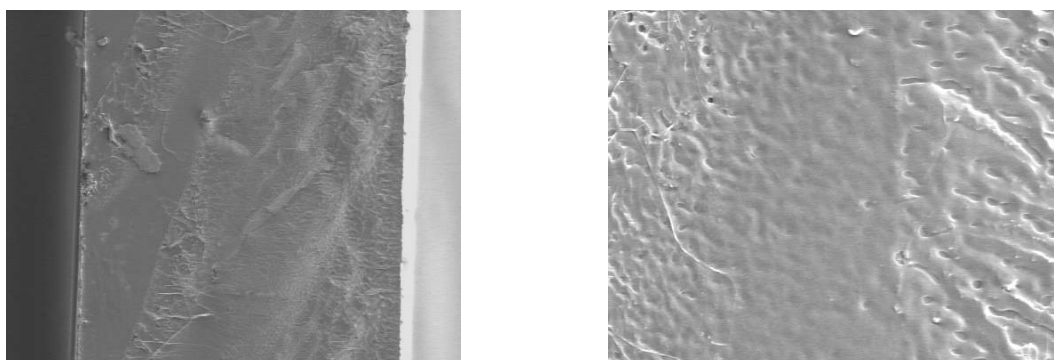


Figura 6.5 - Micrografías de superficies de fractura del PHPB12. Imagen de la izquierda: 585 x 384 μm (ampliac.: 200x). Imagen de la derecha: 58.5 x 38.4 μm (ampliac.: 2000x).

respecto a aquella sin tratar. En el PHPB57, la fracción de material hidrogenado (HHPB) conforma la matriz en la que el PB constituye la fase dispersa (zonas huecas de material extraído). El PHPB38 presenta, sin embargo, una morfología cocontinua, con dominios grandes de cada una de las fases. Cabe mencionar que también se observan cavernas muy pequeñas dentro de la fase hidrogenada comparables en tamaño a las del material PHPB57. Sin embargo hay que tener en cuenta que en las micrografías se pierde bastante información de la estructura tridimensional real de las muestras. En el PHPB12, la fase continúa la forma del PB (soluble en n-hexano), y la fase hidrogenada forma la fase discreta dispersa. La forma de fibras muy finas que adopta el HHPB remanente en este caso se debe a que el material no soluble fue atrapado en una malla fina de metal que se usó en el proceso de separación (visible en la ampliación 200x).

6.4 Conclusiones

Los resultados presentados en los puntos precedentes demuestran que el proceso de hidrogenación del PB con bajo contenido de vinilos se produce de tal forma que, durante el paso inicial de adsorción de una molécula en la superficie del catalizador, se hidrogenan aproximadamente un 89% de sus dobles enlaces. La fuerza termodinámica que permite que las moléculas de PB se adsorban a la superficie activa del catalizador quedaría lo suficientemente reducida cuando se logra la saturación de aproximadamente el 89% de sus grupos vinilo que la cadena se desorbe, y nuevas etapas de adsorción/hidrogenación son necesarias para lograr conversión completa. En consecuencia, para hidrogenaciones parciales menores al 89%, el polímero resultante es una mezcla formada por PB sin reaccionar y un material hidrogenado en aproxi-

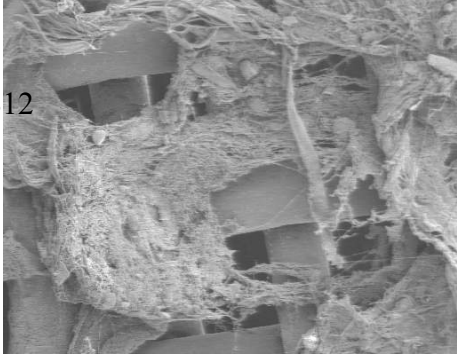
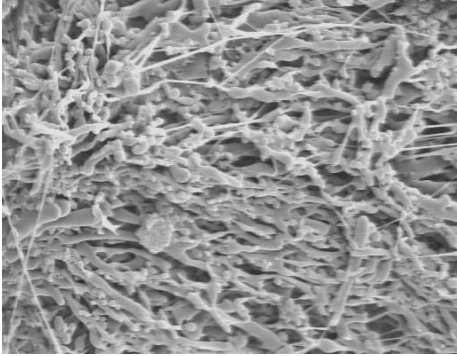
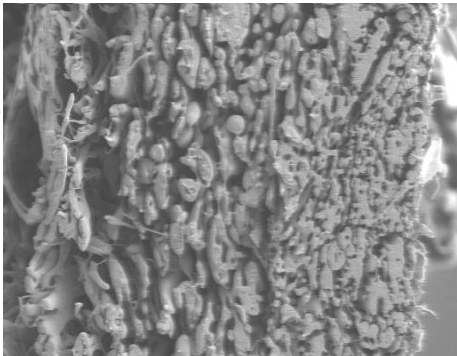
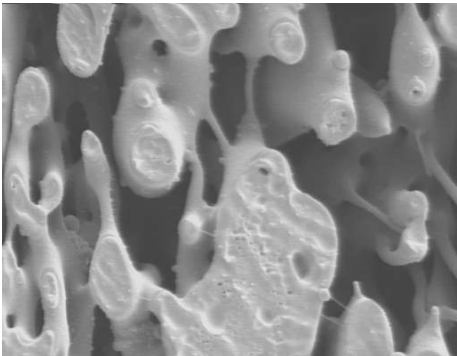
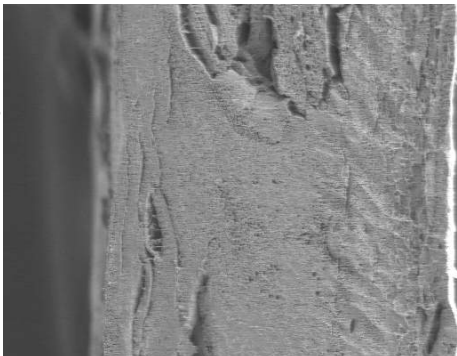
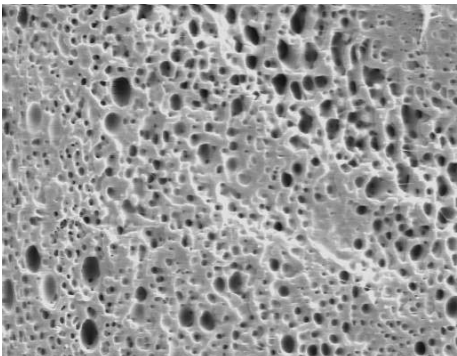
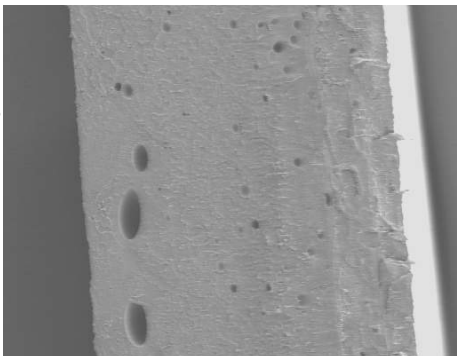
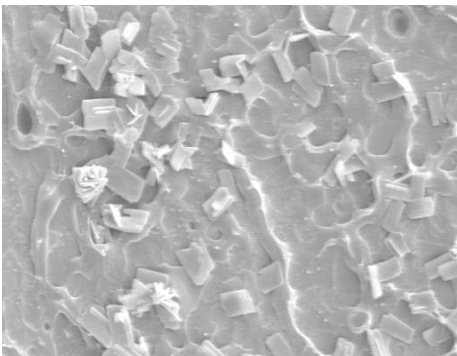
	Ampliación : 200x	Ampliación : 2000x
PHPB12		
PHPB		
PHPB		
PHPB		

Figura 6.6 - Micrografías de superficies de fractura de muestras de PHPB sometidas a 24 h de extracción con hexano. Columna de la izquierda: imágenes de 585 x 384 μm (ampliac.: 200x). Columna de la derecha: imágenes de 58.5 x 38.4 μm (ampliac.: 2000x).

madamente un 89% (HHPB). Para tiempos de reacción más extensos y con la suficiente cantidad de catalizador, la reacción continúa hasta la saturación completa de los dobles enlaces. Los resultados obtenidos no muestran dependencia con el solvente (ciclohexano o heptano) o el catalizador (Pd sobre CaCO_3 o BaSO_4) usados en el proceso de hidrogenación.

Las mezclas obtenidas a conversiones globales menores a aproximadamente 89% son inmiscibles. Los resultados del análisis térmico confirman este hecho, ya que los materiales presentan propiedades que no dependen del grado de hidrogenación (hasta el 89% de hidrogenación global), con temperatura de fusión constante y temperatura de transición vítrea también constante, y el calor de fusión se incrementa linealmente con la composición de la mezcla desde 0 al 89%. La ulterior hidrogenación del PHPB89 produce un cambio en la estructura molecular incrementando moderadamente la temperatura de fusión y aumentando el calor de fusión del material resultante.

Las fotografías de SEM muestran que los PHPBs están formados por materiales que resultan inmiscibles en el estado fundido analizado (estado en las que fueron “congeladas” las morfologías de fase). Los componentes de las mezclas forman distintos tipos de fases según las concentraciones, desde continua en la fase no hidrogenada, pasando por co-continuas a bajos grados de hidrogenación, hasta una fase continua de material altamente hidrogenado, con inclusiones de PB. La inmiscibilidad de las fases también se manifiesta en el comportamiento reológico, como se verá en el siguiente Capítulo.

6.5 Referencias

- Andreucetti, N.A. *Química de las radiaciones en polímeros: modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno*. Tesis Doctoral en Química (Univ. Nacional del Sur, 1998).
- Barlow, A.; Wild, L.; Ranganath, R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3319 (1977).
- Carella, J.M.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **17**, 2775 (1984).
- Cassano, G.A.; Vallés, E.M.; Quinzani, L.M. *Polymer*, **39**, 5573 (1998).
- Cassano, G.A.; Vallés, E.M.; Quinzani, L.M. *J. Rheol.*, **1**, 47 (2000).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Funk, W.G.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **24**, 3873 (1991).
- Crist, B.; Howard, P.R. *Macromolecules*, **32**, 3057 (1999).
- Dwars, T.; Oehme, G. *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 239 (2002).
- Edwards, H.G.M.; Farwell, D.W.; Johnson, A.F.; Lewis, I.R.; Ward, N.J.; Webb, N. *Macromolecules*, **25**, 525 (1992).
- Fernyhough, C.M.; Young, R.N.; Poche, D.; Degroot, A.W.; Bosscher, F. *Macromolecules*, **34**, 7034 (2001)
- Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Richter, D.; Witten, T.A.; Zirkel, A. *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).

- Gehlsen, M.D.; Bates, F.S. *Macromolecules*, **26**, 4122 (1993).
- Gerrard, D.L.; Maddams, W.F. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **22**, 251 (1986).
- Gotro, J.T.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **17**, 2767 (1984).
- Graessley, W.W.; Krishnamoorthy, R.; Balsara, N.P.; Butera, R.J.; Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Schultz D.N.; Sissano, J.A. *Macromolecules*, **27**, 3896 (1994).
- Hadjichristidis, N.; Xenidou, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Poulus, Y.; Avgeropoulos, A.; Sioula, S.; Paraskeva, S.; Velis, G.; Lohse, D.J., D.; Schulz, D.; Fetters, L.J.; Wright, P.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Sun, T.; Ruff, C.J. *Macromolecules*, **33**, 2424 (2000).
- Hahn, S.F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 397 (1992).
- Kotzabasakis, V.; Georgopoulou, E.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Papadogianakis, G. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **231**, 93 (2005).
- Kotzabasakis, V.; Hadjichristidis, N.; Papadogianakis, G. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **304**, 95 (2009).
- Liang, G.D.; Xu, J.T.; Fan, Z.Q. *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 2632 (2006).
- Liu, S.; Xiao, J. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **270**, 1 (2007).
- Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Fetters, L.J.; Xenidou, M.; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Lyon, M.K. *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002).
- McManus, N.; Rempel, G. *Macromol. Chem. Phys.*, **35**, 239 (1995).
- Muñoz Peñalosa, M.P. *Síntesis y caracterización de copolímeros bloque de Estireno-Butadieno y Estireno-Polietileno*. Tesis de Magister en Ing. Química (Univ. Nacional del Sur, 1996).
- Nakatani, H.; Nitta, K.; Soga, K. *Polymer*, **39**, 4273 (1998).
- Ness, J.S.; Brodil, J.C.; Bates, F.S.; Hahn, S.F.; Hucul, D.A.; Hillmyer, M.A. *Macromolecules*, **35**, 602 (2002).
- Pearson, D.S.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W.; Ver Strate, G.; von Meerwall, E. *Macromolecules*, **27**, 711 (1994).
- Pérez, C.J. *Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente*. Tesis Doctoral en Química (Univ. Nacional del Sur, 2003).
- Poshyachinda, S.; Edwards, H.G.M.; Johnson, A.F. *Polymer*, **32**, 338 (1991).
- Rachapudy, H.; Smith, G.G.; Raju, V.R.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1211 (1979); **17**, 1223 (1979).
- Rosedale, J.H.; Bates, F.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3542 (1988).
- Schulz, G.; Worsfold, D.J. *Polym. Commun.*, **25**, 206 (1984).
- Signer, R.; Weiler A. *J. Helv. Chim. Acta*, **15**, 649 (1932).
- Tao, H.; Lodge, T.P.; von Meerwall, E.D. *Macromolecules*, **33**, 1747 (2000).
- Wei, Z.; Wu, J.; Pan, Q.; Rempel, G.L. *Macromol. Rapid Comm.*, **26**, 1768 (2005).
- Wild, L.; Ranganath, R.; Knobelock, K. *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 811 (1976).

Capítulo VII

Caracterización Reológica de Polibutadienos Parcialmente Hidrogenados

En el presente capítulo se describe la caracterización viscoelástica lineal de los materiales presentados en el Capítulo anterior. Según se mostró, para grados de hidrogenación global inferiores a aproximadamente 89%, la hidrogenación parcial del PB no es homogénea y resulta en una mezcla de material altamente hidrogenado (~89%) y de PB sin hidrogenar. Resulta interesante estudiar estas mezclas desde el punto de vista reológico, ya que se trata de mezclas inmiscibles de materiales de distribución muy angosta de pesos moleculares, en las cuales, además, los pesos moleculares de los componentes son prácticamente los mismos y las moléculas solo se diferencian en el grado de saturación de sus enlaces. El estudio también es interesante porque el material altamente hidrogenado que compone las mezclas es similar a un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), por lo que los resultados del estudio pueden ser de utilidad para comprender el comportamiento de mezclas LLDPE/PB. Si bien este sistema no es habitualmente considerado entre las mezclas comerciales disponibles en el mercado, hay publicaciones y patentes de invención en las que se da cuenta de cierto interés industrial por mezclas de polietileno de alta densidad (HDPE) y PB, principalmente en formulaciones en las que el PB actúa como modificador de impacto a bajas temperaturas en una matriz de PE (Kent, 1883), y como modelo de mezclas comerciales de *cis*PB y PB sindiotáctico cristalino, para el estudio de la influencia de la estructura química en la miscibilidad, separación de fases y cristalización sobre dichas mezclas (Cho, 1999, 2000).

7.1 Comportamiento Reológico de Mezclas Inmiscibles. Generalidades

Como ya se comentara en Capítulos anteriores, existen en la literatura varios trabajos previos en los que se han investigado diferentes aspectos del comportamiento morfológico y reológico de PBs lineales y HPBs con distribuciones muy angostas de pesos moleculares (Rocheffort *et al.*, 1979; Raju *et al.*, 1979, 1981; Carella *et al.*, 1984; Krigas *et al.*, 1985; Stru-gliński y Graessley, 1985; Colby *et al.*, 1987, 1991; Baumgaertel *et al.*, 1992; Fetters *et al.*, 1994, 1997; Pearson *et al.*, 1994; Zorn *et al.*, 1995; Palade *et al.*, 1996; Tao *et al.*, 1999, 2000; Lohse *et al.*, 2002; Pryke *et al.*, 2002; Pérez, 2003). Sin embargo, no existen referencias en lo que hace al estudio morfológico y reológico de PHPBs. También es posible encontrar en la literatura un gran número de publicaciones sobre reología de mezclas de polímeros. Estos trabajos intentan contribuir al entendimiento de la relación entre las propiedades de flujo y la composición y morfología de mezclas tanto miscibles como inmiscibles (Han, 1981; Utracki, 1990, 1998, 2002; Lee y Park, 1994; Zawada *et al.*, 1994; Vinckier *et al.*, 1996; Kapnistos *et al.*, 1996; Arendt *et al.*, 1997; Kitade *et al.*, 1997; Paul y Bucknall, 2000; Van Hemelrijck *et al.*, 2004). En cuanto a las mezclas de poliolefinas, su miscibilidad en estado fundido depende de la naturaleza y peso molecular de los componentes, de la distribución de pesos moleculares y del grado y tipo de ramificaciones. Las mezclas de poliolefinas que contienen componentes disímiles tanto desde el punto de vista reológico como estructural forman sistemas inmiscibles en estado fundido que contienen dominios de distintos tamaños y formas (Utracky, 1990, 2002).

Los factores que afectan el comportamiento reológico de mezclas inmiscibles son muchos, pudiéndose destacar: composición de las mezclas, concentración y estructura de dominios y fases, respuesta reológica de los componentes y las interacciones entre ellos, tensión interfacial, composición y forma de interfase, magnitud y velocidad de la deformación aplicada, presencia de fuerzas de volumen externas, historia termo-mecánica de las muestras, y condiciones de procesamiento. La mayoría de los estudios reológicos de mezclas de polímeros fundidos analizan la respuesta de estos sistemas en flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud, ya que este tipo de flujo tiene un efecto mínimo sobre la morfología y evita el mezclado inducido por flujo de corte (Utracki, 1990, 2002; Vinckier *et al.*, 1996; Kitade *et al.*, 1997). Las mezclas inmiscibles normalmente exhiben procesos de relajación muy lentos que se ven afectados por la tensión interfacial y la concentración, tamaño y forma de las fases (Han, 1981; Graebling y Muller, 1990; Gramespacher y Meissner, 1992; Graebling *et al.*, 1993; Takahashi *et al.*, 1994; Vinckier *et al.*, 1996; Vlassopoulos *et al.*, 1997; Gell *et al.*, 1997; Utracki, 2002; D'Orazio *et al.*,

2001; Souza y Demarquette, 2002; Kontopoulou *et al.*, 2003; entre otros). La energía asociada a estos procesos lentos de relajación afecta la respuesta dinámica de las mezclas y normalmente se percibe en un incremento del módulo elástico a bajas frecuencias respecto de la respuesta esperada en relación con los módulos de los componentes de la mezclas.

El comportamiento viscoelástico lineal de mezclas inmiscibles es normalmente modelado usando dos aproximaciones teóricas: modelos de emulsión, que tienen en cuenta la viscoelasticidad de los constituyentes, la forma y el tamaño de las fases y la tensión interfacial (Palierne, 1990; Graebbling y Muller, 1990), y modelos fenomenológicos desarrollados especialmente para mezclas inmiscibles en los que se incluye la evolución de la interfase a medida que es deformada en el flujo (Doi y Ohta, 1991; Lee y Park, 1994).

En el presente capítulo se analiza el comportamiento reológico de las mezclas resultantes de la hidrogenación parcial de distintas fracciones del polibutadieno PB85L. Estas mezclas están formadas por un PB altamente hidrogenado (HHPB) y PB sin reaccionar, y resultan inmiscibles en todas las conversiones globales analizadas en el rango de temperaturas cubierto en este estudio (Cassano *et al.*, 1998, 2000).

7.2 Método experimental

La caracterización reológica de los PHPBs se realizó midiendo los módulos dinámicos de los materiales de manera equivalente a como se hizo con los PBs y tal como se describió en el Capítulo IV. Los módulos se determinaron en ensayos de flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud en un reómetro rotacional (modelo *RDA-II* de *Rheometrics Inc.*) con una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. El estudio se realizó cubriendo un rango de frecuencias entre 0.1 y 400 s⁻¹ y de temperaturas entre 115 y 150°C aproximadamente. Todos los materiales fueron previamente sometidos a ensayos de *barridos de deformación* a una frecuencia de 300 s⁻¹. Estos ensayos permitieron determinar el rango de deformaciones (*strains*) con las que se puede trabajar en cada material y que aseguran que se está operando en la región de respuesta lineal a las deformaciones utilizadas. Los módulos dinámicos medidos de esta manera en los ensayos de *barridos de frecuencia* resultan independientes de la amplitud de las deformaciones sinusoidales aplicadas (menores al 10% en todos los casos). Los ensayos se realizaron en la cámara del reómetro termostatzada con flujo de N₂ para prevenir la oxidación de las muestras. En los barridos de temperaturas se determinó el espesor de la muestra (espacio de separación entre los platos) a la temperatura de referencia y luego, al cambiar la temperatura,

se ajustó gradualmente esta separación según el coeficiente de dilatación térmica de la geometría ($0.0024 \text{ mm}/^\circ\text{C}$) determinado experimentalmente con anterioridad.

Las muestras de material hidrogenado se moldearon en forma de pastillas de 23 mm de diámetro y aproximadamente 2 mm de altura para ser utilizadas en el reómetro rotacional. Para ello se construyó un molde que consta de una camisa y dos pistones de acero que posibilitan un rápido desmolde. El moldeado se lleva a cabo colocando primero la camisa y los dos pistones en un horno a 100°C . Se llena luego el molde con la muestra, se presiona manualmente el pistón superior y se desmolda rápidamente la pastilla. De esta manera se minimizan los problemas de degradación del material ya que la muestra está expuesta no más de tres minutos a temperaturas relativamente altas en presencia de aire.

7.3 Caracterización reológica

En esta Sección se presentan en primer lugar los resultados de la caracterización reológica del PB original y del material totalmente hidrogenado, el PHPB100, comparándolos con resultados de trabajos previos. Posteriormente se presentan y analizan aquellos correspondientes a los materiales parcialmente hidrogenados.

7.3.1 Polibutadieno

El comportamiento reológico del PB usado en este estudio, el PB85L, fue presentado en los Capítulos IV y V previos. Se resume aquí y se completa la caracterización de este polímero a la luz de los datos necesarios para el estudio comparativo con los PHPBs. La caracterización reológica de este polímero se efectuó a través de barridos de frecuencia a temperaturas entre -60 y 116°C . En las Figs. 4.1 y 4.2 se presentaron las curvas maestras de los módulos dinámicos a la temperatura de referencia de 27°C de los datos obtenidos entre -60 y 80°C . La superposición es muy buena. Los datos obtenidos a 101 y 116°C no fueron considerados porque presentan pequeñas desviaciones a bajas frecuencias respecto de esas curvas debido a un inicio de degradación de las muestras por exposición de los dobles enlaces a estas altas temperaturas.

Para poder comparar el comportamiento reológico del PB85L con el PHPB100 y los PHPBs, fue necesario construir curvas maestras de los módulos dinámicos a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del PHPB100. Para ello se seleccionó $T_0 = 116^\circ\text{C}$. El corrimiento de los módulos para construir las curvas maestras a 116°C se realizó mediante el desplazamiento vertical de los datos, calculando “tensiones reducidas” con factores $b_T = T_0/T$,

y desplazamiento horizontal de acuerdo a factores de corrimiento tiempo-temperatura a_T (ver Sección 2.4). La Fig. 7.1 muestra la dependencia con la temperatura de estos factores a_T . Como se puede observar, a temperaturas menores a 80°C , la dependencia queda descrita por la ecuación WLF (como se vio en el Capítulo IV), pero a temperaturas mayores a 80°C , la dependencia de los factores de corrimiento a_T también se puede describir con una ecuación exponencial de tipo *Arrhenius*. De esta manera se obtiene una energía de activación de flujo para el PB de $\Delta H/R = 3100$ K, para temperaturas entre 80 y 116°C , que se podrá utilizar luego en la comparación con los PHPBs. Cabe mencionar que si los a_T obtenidos por Colby *et al.* (1987) y Ferry (1980) a temperaturas menores a 50°C se ajustan con WLF y luego se extrapola con este modelo hasta 116°C , para finalmente ajustar los coeficientes calculados entre 80 y 116°C con el modelo de Arrhenius, se obtiene una energía de activación de flujo de 3070 K, que está de acuerdo con el valor determinado en el presente estudio.

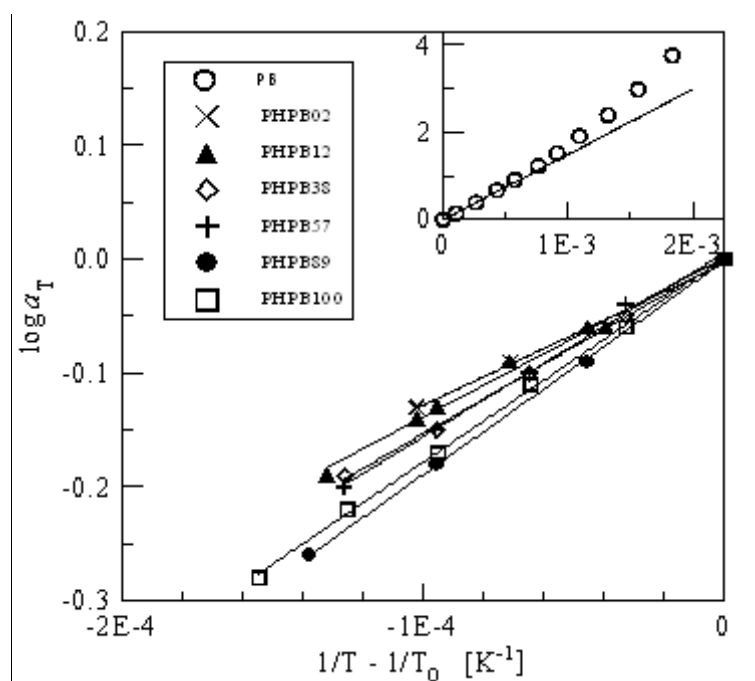


Figura 7.1 - Dependencia con la temperatura de los factores a_T del PB y las fracciones hidrogenadas. Líneas llenas: ajustes de la ecuación de Arrhenius obtenidos usando las energías de activación de flujo listados en la Tabla 7.2.

A partir de la curva maestra del módulo viscoso a 116°C se determina el valor del máximo ($G''_{\max} = 4.6 \times 10^{-5}$ Pa) que, mediante la ec. (2.44), permite calcular el módulo de *plateau*, $G_N^0 = 1.64 \times 10^6$ Pa, y el peso molecular entre entrelazamientos $M_e = \rho RT / G_N^0 = 1800$

g/mol g. Si los valores del módulo de *plateau* obtenidos por otros autores, presentados en la Revisión Bibliográfica del Capítulo IV, son corregidos mediante al factor $T_0\rho_0/T\rho$ para calcularlos a 116°C, se obtiene $G_N^0 = 1.5 \pm 0.3 \times 10^6$ Pa y $M_e = 1800 \pm 100$ g/molg. Nuestros resultados caen en este rango de valores.

La capacidad recuperable de estado estacionario (J_e^0) calculada a partir de la viscosidad a velocidad de corte nula (η_0) y el tiempo de relajación terminal (λ_0) del PB a 116°C tiene un valor de $J_e^0 = 1.13 \times 10^{-6}$ Pa⁻¹, lo que resulta en un producto $G_N^0 J_e^0 = 1.85$. Este resultado, que es una medida de la dispersión de los tiempos de relajación, está en el límite inferior del rango de 1.9-2.6 correspondiente a los resultados reportados previamente para PBs y HPBs con diferentes microestructuras (Carella *et al.*, 1984; Raju *et al.*, 1981; Struglinski y Graessley, 1985; Rochefort *et al.*, 1979) y para PIs y HPIs (Gotro y Graessley, 1984).

7.3.2 Polibutadieno Totalmente Hidrogenado

Como se comentó en el Capítulo anterior, el material totalmente hidrogenado que se obtiene a partir de un PB con bajo contenido de grupos vinilos (7-8% del total de los dobles enlaces) se suele encontrar en la literatura con el nombre de PEB-2 (Fetters *et al.*, 1994). Esta denominación se refiere a que el polímero resultante es un poli(etileno-*co*-buteno) con aproximadamente 2 ramas etilo por cada 100 átomos de carbono de cadena principal (~4 mol% de 1-buteno). Este es un material similar al LLDPE. Como éste, el PHPB100 es un polímero semi-cristalino. Su temperatura de fusión es de 106°C (ver Sección 6.3.5).

La Fig. 7.2 muestra los módulos dinámicos del PHPB100 medidos entre 117 y 142°C, a intervalos de 5°C. Como se puede observar, el comportamiento reológico del material fundido es similar en todas las temperaturas, por lo que es posible construir curvas maestras aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura. La Fig. 7.3 presenta las curvas maestras de los módulos dinámicos obtenidas por corrimiento de los datos de la Fig. 7.2. La temperatura de referencia utilizada, 116°C, es la misma que se usa en el PB y los PHPBs. El corrimiento de los módulos para construir las curvas maestras se realizó mediante el desplazamiento vertical de los datos con factores $b_T = T_0/T$, y desplazamiento horizontal con factores a_T . Los a_T utilizados se muestran en la Fig. 7.1. Estos factores tienen una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius, lo que determina una energía de activación de flujo ($\Delta H/R$) para este material de 4130 K. Este valor indica que un cambio en la temperatura de 1°C (en el rango de temperaturas cubierto) produce un cambio en el valor de la viscosidad de aproximadamente un 2.5%. Raju

et al. (1979) midieron una energía de activación de flujo de 3700 K para un HPB con microestructura similar a la del PHPB100, aunque basándose en datos obtenidos a tan sólo dos temperaturas, 130 y 190°C. Por otra parte, un LLDPE con aproximadamente 3 mol% de 1-octeno tiene una energía de activación de flujo de ~4000 K (Malmberg *et al.*, 1998; Villar *et al.*, 2001), mientras el polietileno lineal (HDPE) posee un H/R de ~3300 K (Raju *et al.*, 1979b; Malmberg *et al.*, 1998; Pérez *et al.*, 2002). Ambos valores corresponden a rangos de temperaturas equivalentes a la de este trabajo. Estos resultados concuerdan con los de trabajos previos en los que se ha visto que la energía de activación de flujo de copolímeros termo-reológicamente simples de etileno y α -olefinas (Villar *et al.*, 2001) y de HPBs con distintas cantidades de ramas etilo (Carella, 1982) aumenta a medida que la cantidad de ramas cortas en las moléculas de polímero aumenta.

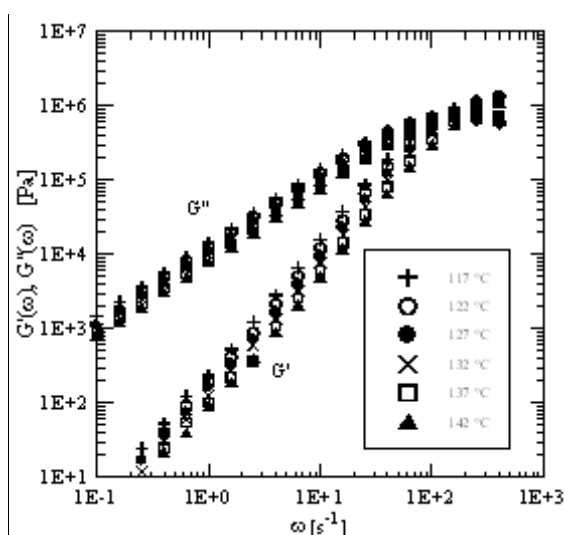


Figura 7.2 - Módulos dinámicos del PHPB100 a distintas temperaturas.

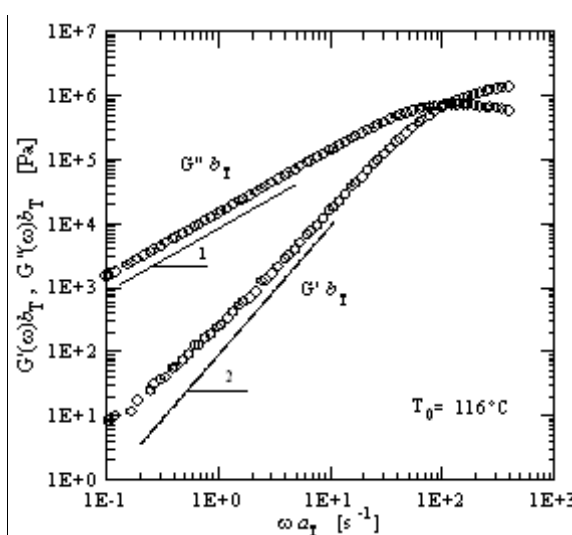


Figura 7.3 - Curvas maestras de los módulos dinámicos del PHPB100 a 116°C.

Es interesante notar que los resultados reológicos sugieren que la hidrogenación total del PB no produce un polímero simple, homogéneo y casi monodisperso, como sería de esperar y como se deduciría de la caracterización molecular y morfológica de este polímero. Esto queda señalado por la dependencia de los módulos dinámicos con la frecuencia en la región terminal, donde los módulos dinámicos del PHPB100 se alejan del comportamiento asintótico $G' \propto \omega^2$ y $G'' \propto \omega$ esperado. Cabe señalar que el PB85L sí presenta el comportamiento esperado para un polímero modelo. Las pendientes en la representación logarítmica de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ del PB en

la región terminal (ver Figs. 4.1 y 7.12 más adelante) son 1 y 1.98 respectivamente. El comportamiento del PBPH100 señala un cierto grado de polidispersión o la presencia de algunos (seguramente muy pocos) entrecruzamientos químicos (ramas largas). Aunque pocas veces lo mencionan específicamente, todos los trabajos de la bibliografía que presentan las curvas completas de los módulos dinámicos de HPBs equivalentes al PHPB100, muestran el mismo comportamiento cualitativo a bajas frecuencias que el que aquí se comenta, principalmente evidente en el módulo elástico (Raju *et al.*, 1979, 1981; Carella, 1982; Pérez, 2002).

A partir de las curvas maestras de G' y G'' del PHPB100 a 116°C se calcularon los siguientes parámetros:

$$\begin{aligned} \eta_0 &= 14900 \text{ [Pa}\cdot\text{s]} & \lambda_0 &= 1.41 \times 10^{-2} \text{ [s]} \\ \omega_{\max} &= 120 \text{ [s}^{-1}] & G''_{\max} &= 7.0 \times 10^5 \text{ [Pa]} \end{aligned} \quad (7.1)$$

El módulo de *plateau*, G_N^0 , calculable a partir del valor de G''_{\max} con la ec. (2.44), toma el valor de 2.53×10^6 Pa a 116°C. Si, a partir de este valor, se calcula el módulo de *plateau* a 135°C, mediante el b_T correspondiente, se llega a un valor de G_N^0 de 2.41×10^6 Pa. Este valor está dentro del rango de valores reportados en la literatura para HPBs equivalentes al PHPB100 (ver Tabla 7.1). El módulo de *plateau* del PHPB100 corresponde a un peso molecular entre entrelazamientos, M_e , de 1100 g/molg, calculado a 135°C usando una densidad de 0.78 g/cm³. La capacidad recuperable de estado estacionario (J_e^0), determinada a partir de la viscosidad a velocidad de corte nula y del tiempo de relajación terminal, tiene un valor de 9.41×10^{-7} Pa⁻¹ a 116°C, lo que resulta en $G_N^0 J_e^0 = 2.38$. Este valor no es muy diferente al del PB de partida. No hay mediciones previas de este parámetro para comparar el resultado. Carella *et al.*, (1984) midieron el producto $G_N^0 J_e^0$ para una serie de HPBs monodispersos con diferente contenido

Tabla 7.1 - Parámetros reológicos de HPBs reportados en la literatura

Publicación	mol% 1-buteno	T [°C] / ρ [g/cm ³]	$J_e^0 \times 10^6$ [Pa ⁻¹]	$G_N^0 \times 10^6$ [Pa]	M_e [g/mol]	$G_N^0 J_e^0$
Raju <i>et al.</i> (1979)	~4	190 / 0.76	-	1.83-2.73	1250	-
Raju <i>et al.</i> (1981)	~4	130 / - - -	-	2.03-2.62	1200	-
Fetters <i>et al.</i> (1994)	~4	140 / 0.785	-	2.18	1220	-
este trabajo	~4	135 / 0.78	0.988	2.41	1100	2.38
Carella <i>et al.</i> (1984)	9 a 99	varias	(a)	(a)	- - -	2.1-2.7

(a) función de la concentración de 1-buteno en el copolímero

de ramas etilo (copolímeros de etileno con 9 a 99 mol% de 1-buteno). Extrapolando estos resultados a un polímero con ~ 4 mol% de 1-buteno (como es el caso del PHPB100) se obtiene un valor de aproximadamente 2.7.

7.3.3 Polibutadienos Parcialmente Hidrogenados

Se estudió la respuesta viscoelástica lineal de los materiales parcialmente hidrogenados considerando los siguientes polímeros y rangos de temperatura: PHPB02 (115-131°C), PHPB12 (115-131°C), PHPB38 (116-136°C), PHPB57 (117-132°C), y PHPB89 (117-142°C). Como se vio en el capítulo anterior estos materiales son mezclas inmiscibles de PB sin reaccionar con un copolímero de etileno-1-buteno-butadieno (identificado como HHPB) que corresponde a moléculas de PB con aproximadamente un 89% de los enlaces saturados. Este es un polímero semicristalino que funde a 103°C. Las Figs. 7.4 y 7.5 presentan los módulos elástico y viscoso del PHPB02 medidos a temperaturas entre 22 y 130°C. Se puede observar que existe un cambio brusco en el valor de los módulos a una temperatura entre 82 y 115°C. Lo mismo sucede con los módulos dinámicos de todos los otros PHPBs, independientemente del grado de hidrogenación global. Esta observación está de acuerdo con las medidas de DSC que muestran que todos los PHPBs presentan un pico de fusión a $\sim 103^\circ\text{C}$ correspondiente a la temperatura de fusión de la fase altamente hidrogenada de la mezcla. Para el análisis reológico se consideran solamente los resultados correspondientes a los materiales en estado fundido.

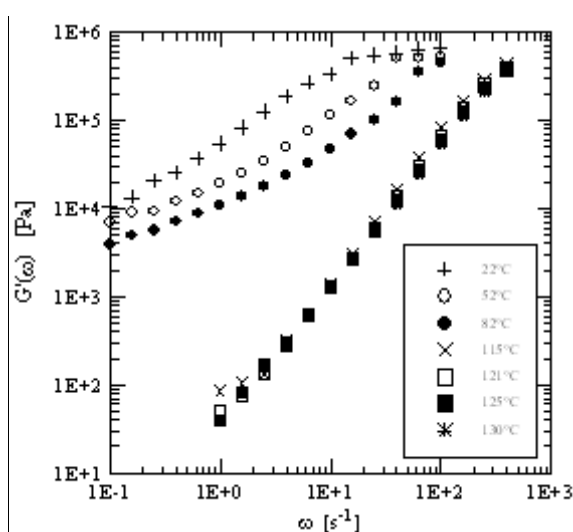


Figura 7.4 - Módulo elástico del PHPB02 a distintas temperaturas.

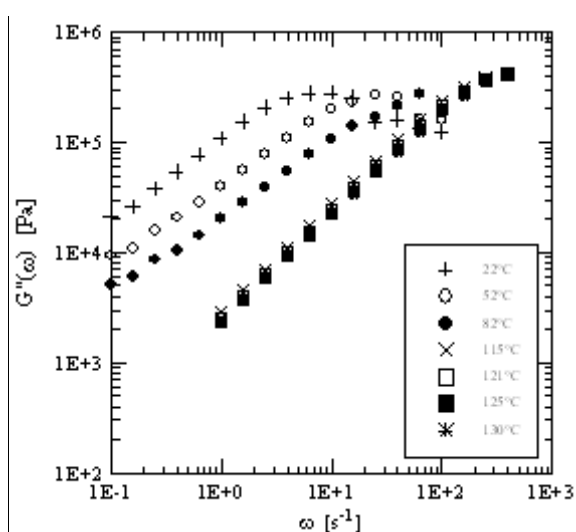


Figura 7.5 - Módulo viscoso del PHPB02 a distintas temperaturas.

Dado que la caracterización reológica de los materiales en estado fundido involucra trabajar a temperaturas mayores a 103°C con polímeros altamente insaturados, es necesario considerar la posible degradación de los PHPBs (aun cuando se les agrega estabilizantes). Para analizar este efecto, se registraron los módulos del material menos hidrogenado, el PHPB02, a 116°C y a una frecuencia de 1 s^{-1} durante un período de 80 minutos. Los resultados se presentan en la Fig. 7.6. El módulo elástico se incrementó de 45 a 85 Pa después de 60 min de exposición, mientras que el módulo de pérdida

aumentó sólo de 2300 a 2500 Pa. El PB muestra un comportamiento equivalente. Este efecto es menor a medida que se aumenta el grado de hidrogenación global de los polímeros. De acuerdo con estos resultados, la caracterización reológica de los PHPBs se efectuó minimizando la exposición de las muestras a altas temperaturas, y usando polímero fresco para los barridos de frecuencia a cada temperatura en el caso de los materiales hidrogenados en menor proporción. Aún así, en

muchas de las muestras se examinó el efecto de la exposición a altas temperaturas efectuando un segundo barrido de frecuencias inmediatamente después del primero y controlando que el cambio en los módulos dinámicos estuviera dentro del error experimental permitido. Además, para minimizar el tiempo de exposición de las muestras de PHPBs a las altas temperaturas, los ensayos de barrido de frecuencia se realizaron a partir de una frecuencia de 1 s^{-1} , en lugar de 0.1 s^{-1} que se utilizó en otros casos.

Al intentar aplicar el principio de superposición tiempo-temperatura a los datos de G' y G'' de los PHPBs para obtener curvas maestras, se encontró que solamente las curvas pertenecientes al PHPB89 superponen en todo el rango de frecuencias y temperaturas cubiertos, al menos dentro de la precisión de la metodología utilizada (ver la Fig. 7.13 presentada más adelante). Utilizando $T_0 = 116^{\circ}\text{C}$ nuevamente como temperatura de referencia, se calcularon los factores de corrimiento con la temperatura para el PHPB89 (ver Fig. 7.1) que determinan una

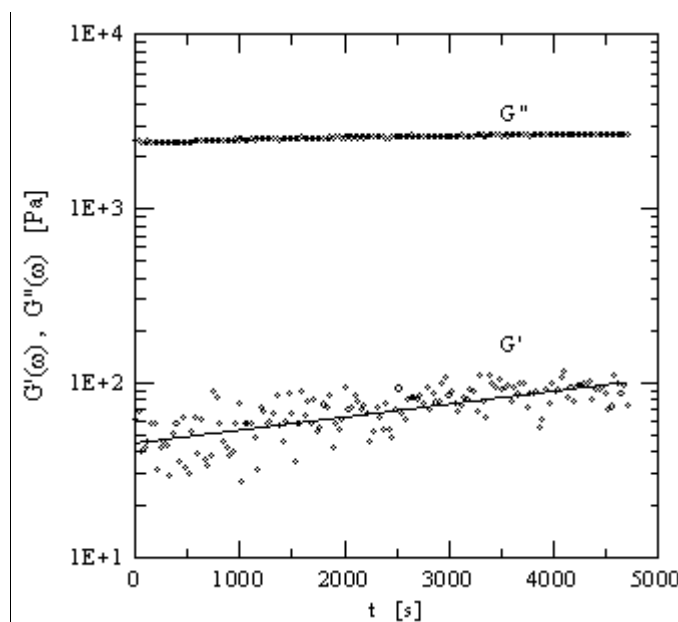


Figura 7.6 - Módulos dinámicos del PHPB02 a 116°C medidos en función del tiempo a 1 s^{-1} .

energía de activación de flujo para este material de 4330 K. Por otra parte, del máximo del módulo de pérdida se calculó un módulo de *plateau* de 2.54×10^{-6} Pa, y a partir de la viscosidad a velocidad de corte nula y del tiempo de relajación terminal se obtuvo la capacidad recuperable de estado estacionario, que es de 2.46×10^6 Pa⁻¹, lo que resulta en un producto $G_N^0 J_e^0$ para el PHPB89 de 6.25.

Los otros cuatro polímeros menos hidrogenados resultaron ser termo-reológicamente complejos (TRC) y no fue posible obtener curvas maestras. Como ejemplo, en la Fig. 7.7 se presentan los módulos elásticos del PHPB02 medidos a distintas temperaturas desplazados de manera que coincidan en la región de altas frecuencias. De la figura se puede apreciar que el material no es termo-reológicamente simple (TRS), ya que no existe coincidencia de los datos en todo el rango de frecuencias. Este efecto puede apreciarse más claramente en la tangente del ángulo de desfasaje ($\tan \delta = G''/G'$). Este es un parámetro útil en este tipo de análisis ya que no depende de la temperatura. En la Fig. 7.8 se puede ver con más claridad la separación gradual con la temperatura de los datos a baja frecuencia cuando se realiza la superposición a altas frecuencias. Los otros polímeros presentaron el mismo comportamiento cualitativo con una dispersión en las curvas que aumentaba con el grado de hidrogenación. Esta complejidad reológica ya fue reportada en muchas mezclas inmiscibles, donde los componentes tienen distintas dependencias con la temperatura (Aji *et al.*, 1988; Colby, 1989; Mani *et al.*, 1992; Nesarikar, 1995;

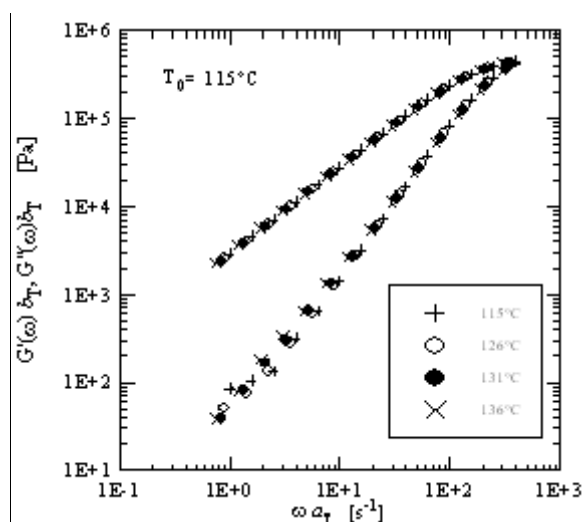


Figura 7.7 - Seudo-curvas maestras de los módulos dinámicos del PHPB02 obtenidas por superposición de los datos a alta frecuencia.

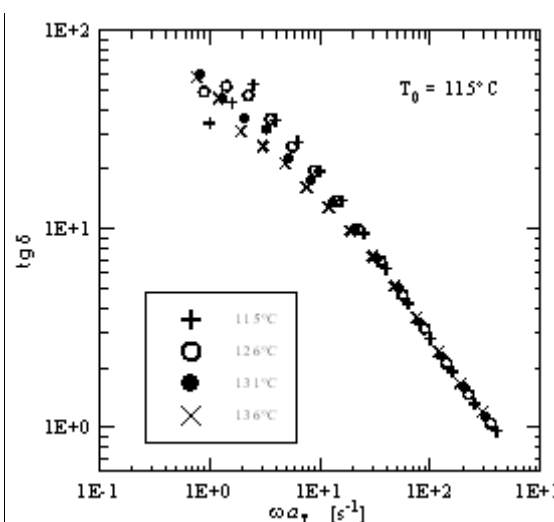


Figura 7.8 - Seudo-curva maestra de la tangente del ángulo de desfasaje del PHPB02 obtenida por superposición de los datos a alta frecuencia.

Hernández *et al.*, 1996; Arendt *et al.*, 1997; Utracki, 2002; entre otros). En el caso de las mezclas de PB y HHPB, esta complejidad termo-reológica es producida tanto por la presencia de una interfase (que afecta el comportamiento a bajas frecuencias), como por las diferentes energías de activación de los materiales que componen la mezcla (que hace que distintas regiones de los parámetros dinámicos de la mezcla se vean afectados de distinta forma por la temperatura).

No obstante, los módulos dinámicos de los PHPBs pueden superponerse de manera que coincidan en un rango estrecho de frecuencias como se muestra, por ejemplo, en las Figs. 7.7 y 7.8. Se construyeron, de esta manera, pseudo-curvas maestras a 116°C, mediante superposición de los datos de los distintos PHPBs a altas frecuencias (región que incluye el máximo en el módulo de pérdida). En la Fig. 7.1 se muestran los factores de corrimiento a_T obtenidos. La dependencia de los factores a_T con la temperatura es, en todos los casos, del tipo Arrhenius (líneas llenas en la Fig. 7.1).

En la Fig. 7.9 se esquematizan las energías de activación de flujo de todos los materiales analizados en este Capítulo (presentadas como $\Delta H/R$) que, además, se listan en la Tabla 7.2. Los valores calculados tienen una precisión de ± 100 K. Cabe mencionar que la energía de activación de flujo correspondiente al PHPB02 es la que se calculó con la menor cantidad de datos, en el rango menor de temperaturas (ver Fig. 7.1), y mediante la superposición en el menor rango de frecuencias (algo más de una década, ver Fig. 7.7).

Como se puede observar en la Fig. 7.9, las energías de activación de flujo calculadas aumentan linealmente con el grado de hidrogenación global hasta una conversión de aproximadamente 89%. La línea llena de la figura corresponde al ajuste lineal de los datos desde 2 hasta 89% de conversión global. La energía de activación de flujo del PHPB100 es, sin embargo, bastante menor a la que se obtendría por

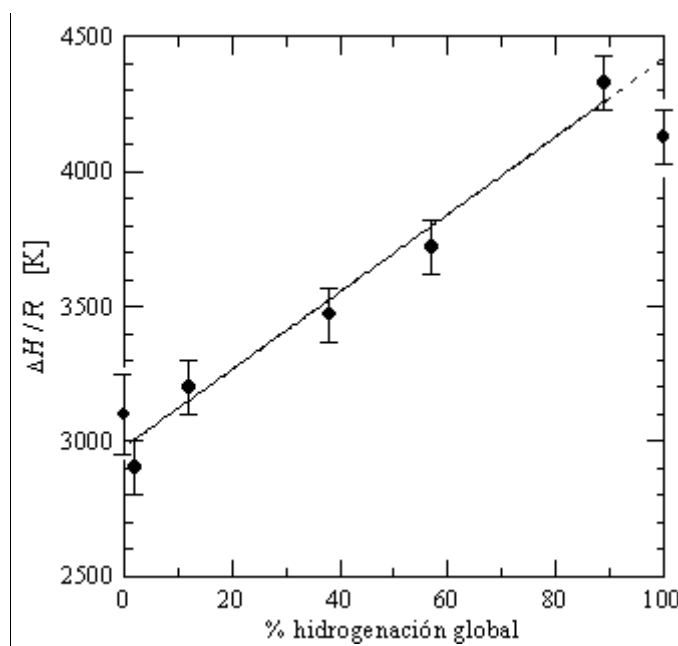


Figura 7.9 - Energía de activación de flujo en función del grado de hidrogenación global de los PHPBs. Línea recta: ajuste lineal de los datos desde 2 hasta 89% de hidrogenación.

extrapolación del comportamiento lineal predicho a 100% de conversión global (línea punteada). Indudablemente, la energía de activación de flujo determinada en el caso de los PHPBs engloba el efecto de la temperatura sobre ambos componentes de la mezcla (de allí que depende linealmente con la concentración de HHPB). En cambio, cuando cambiamos de especie polimérica (PHPB100 vs PHPB89) la energía de activación de flujo cambia.

Tabla 7.2 - Energía de activación de flujo del PB y los PHPBs

Material	$\Delta H/R$ [K]	Comentarios
PB85L	3100	Material TRS - ΔH calculado con datos hasta 116°C
PHPB02	2900	Material TRC - ΔH válido a altas frecuencias
PHPB12	3200	Material TRC - ΔH válido a altas frecuencias
PHPB38	3470	Material TRC - ΔH válido a altas frecuencias
PHPB57	3700	Material TRC - ΔH válido a altas frecuencias
PHPB89	4330	Material TRS (aparentemente)
PHPB100	4130	Material TRS

En la Figs. 7.10 y 7.11 se presentan los módulos elástico y viscoso de todos los materiales a 116°C. En el caso de los tres materiales TRS, se incluyen las curvas maestras de los módulos, mientras que para los TRC se presentan sólo los datos medidos a 116°C.

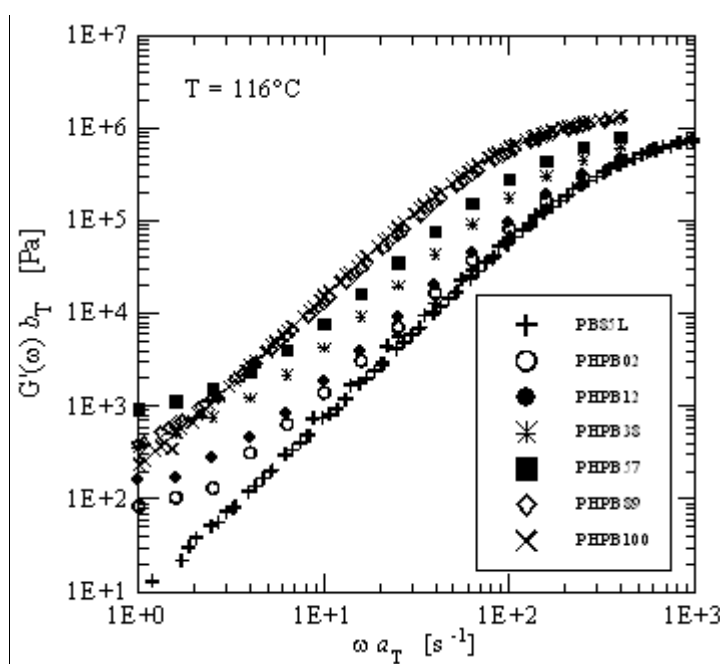


Figura 7.10 - Módulo elástico de los todos los materiales a 116°C.

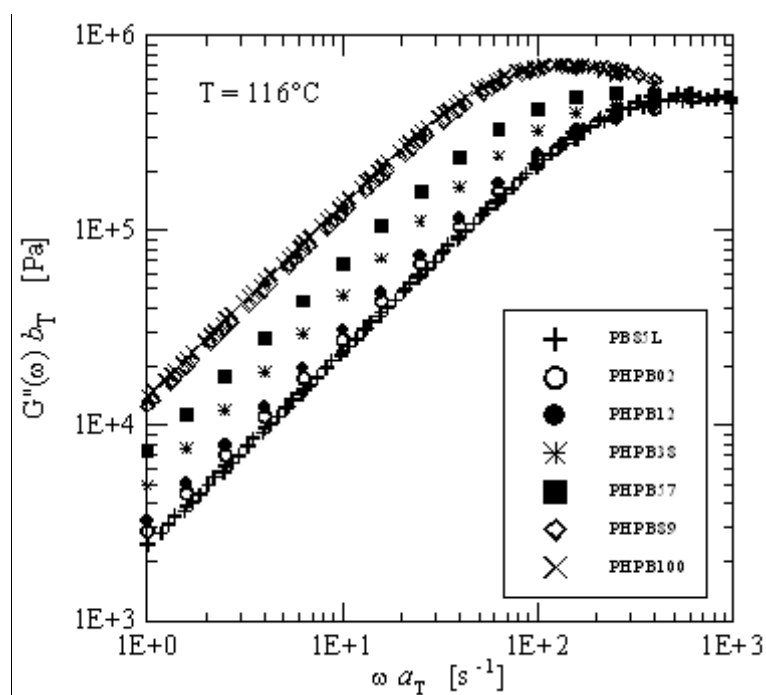


Figura 7.11 - Módulo viscoso de todos los materiales a 116°C.

Como se comentara anteriormente, los módulos dinámicos del PB presentan el esperado comportamiento asintótico de $G' \propto \omega^2$ y $G'' \propto \omega$ (aún a frecuencias más bajas que 1 s^{-1}) mientras que los del PHPB100 se alejan de este comportamiento (las pendientes de G' y G'' en la cercanía de $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ en la representación logarítmica son 0.97 y 1.87 respectivamente). En el caso del tercer polímero TRS, el PHPB89, el alejamiento de los valores teóricos de 1 y 2 en las pendientes de los módulos dinámicos es mayor y se da a frecuencias mayores que en el caso del PHPB100. Las pendientes de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ del PHPB89 a 116°C en la zona de $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ a bajas frecuencias son 0.97 y 1.78 respectivamente. El comportamiento reológico del PHPB89 en la región terminal indica que éste no es un polímero simple, aunque la morfología y el comportamiento termo-reológico así parecen indicar. Esto concuerda con los resultados de extracción en solvente (ver Tabla 6.3), que muestran la presencia de un 2% de material soluble y señalan que, como todos los otros PHPBs, el PHPB89 es una mezcla de HHPB y PB.

En el caso de los otros PHPBs, el apartamiento de las pendientes teóricas 2 y 1 es mucho más notable (sobre todo en el módulo elástico). Esto es consistente con observaciones experimentales previas para mezclas de polímeros (Han, 1981; Gramspacher y Meissner, 1992; Graebing *et al.*, 1993; Takahashi *et al.*, 1994; Vinckier *et al.*, 1996; Vlassopoulos *et al.*, 1997; Gell *et al.*, 1997; Utracki, 2002; D'Orazio *et al.*, 2001; Souza y Demarquette, 2002; Kontopou-

lou *et al.*, 2003; entre otros) y con predicciones de modelos fenomenológicos de mezclas (Lee y Park, 1994), y modelos de emulsión (Graebing y Muller, 1990). Estos modelos predicen que las interfases disipan algo de energía cuando son sometidos a deformaciones periódicas, pero retienen energía a bajas frecuencias, lo que prácticamente no afecta al módulo viscoso y produce grandes incrementos en la región terminal del módulo elástico.

A pesar de que no se descarta por completo una pequeña degradación térmica de los materiales, el comportamiento observado a bajas frecuencias de los módulos viscoso y elástico no se debe a degradación térmica, porque el apartamiento de los exponentes teóricos de 2 y 1 son demasiado importantes dada el tiempo empleado en obtener las mediciones, y porque el efecto de la degradación térmica debería decrecer a medida que el grado de hidrogenación global se incrementa.

7.4 Modelado de los resultados viscoelásticos lineales

Previamente se han mencionado los modelos de emulsión como modelos que han logrado describir exitosamente el comportamiento viscoelástico lineal de mezclas de polímeros. Sin embargo estos modelos no pueden usarse en el caso de los PHPBs ya que modelan el comportamiento de mezclas en las que existe una fase dispersa en forma de dominios cuasi-esféricos en una matriz. En este trabajo, el único material que parece cumplir con esta condición es el PHPB57 (Ver Fig. 6.6). El PHPB02 y el PHPB12 tal vez también cumplen la condición pero no se tienen micrografías que permitan deducir la forma y tamaño de los dominios.

Por ello se decidió analizar el comportamiento reológico y los procesos de relajación de los polímeros utilizando el modelo *viscoelástico lineal de multi-modos* con un *espectro discreto de tiempos de relajación y viscosidades*, $\{\lambda_i, \eta_i\}$ (ver Sección 2.6). Para este trabajo se tomaron en cuenta sólo los resultados a frecuencias más bajas que ω_{\max} (en la que G'' es máximo). Las constantes $\{\lambda_i, \eta_i\}$ fueron determinadas para cada material usando los métodos estándares de ajuste que se comentaron en las Secciones 2.6.4 y 5.1.1.

Tanto los módulos dinámicos de la región terminal del PB como los del PHPB100 se pueden describir adecuadamente con un solo modo de relajación. El ajuste de los módulos dinámicos de estos polímeros a 116°C resulta en:

$$\lambda_{\text{PB}} = 2.78 \times 10^{-3} \text{ s} \quad \eta_{\text{PB}} = 2460 \text{ Pa}\cdot\text{s} \quad (7.2)$$

y

$$\lambda_{\text{PHPB100}} = 1.41 \times 10^{-2} \text{ s} \qquad \eta_{\text{PHPB100}} = 14900 \text{ Pa}\cdot\text{s} \qquad (7.3)$$

La Fig. 7.12 muestra los módulos dinámicos del PB y el PHPB100 y las predicciones (con líneas llenas) del modelo de Maxwell con los coeficientes listados en las ecuaciones anteriores. Aquí se puede observar claramente el leve alejamiento del módulo elástico del PHPB100 a bajas frecuencias respecto del comportamiento asintótico de $G' \propto \omega^2$ que es lo que predice el MM cuando se usa un solo modo de relajación. Sin embargo, cabe señalar que el modo de relajación calculado describe muy bien el comportamiento reológico del PHPB100 para frecuencias mayores a 1 s^{-1} . Para describir correctamente todos los datos del PHPB100 se necesitan al menos dos modos de relajación. Un segundo modo de relajación aparece para describir el proceso de relajación asociado con frecuencias menores a 1 s^{-1} . El tiempo de relajación asociado con este modo es de 3.35 s, pero su viscosidad es de tan sólo el 1.2% del valor de η_{PHPB100} . Este modo no será tenido en cuenta en la comparación dada su poca importancia a $\omega > 1 \text{ s}^{-1}$ y ya que afecta principalmente la región de más bajas frecuencias.

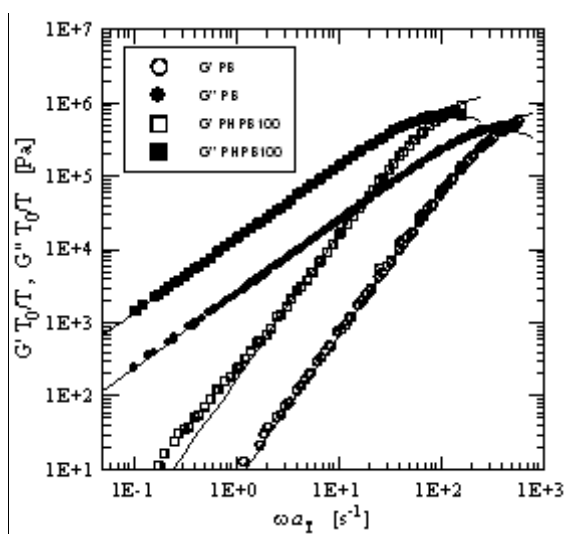


Figura 7.12 - Módulos dinámicos del PB y el PHPB100 a 116°C y predicciones del MM según ecs. (7.2) y (7.3).

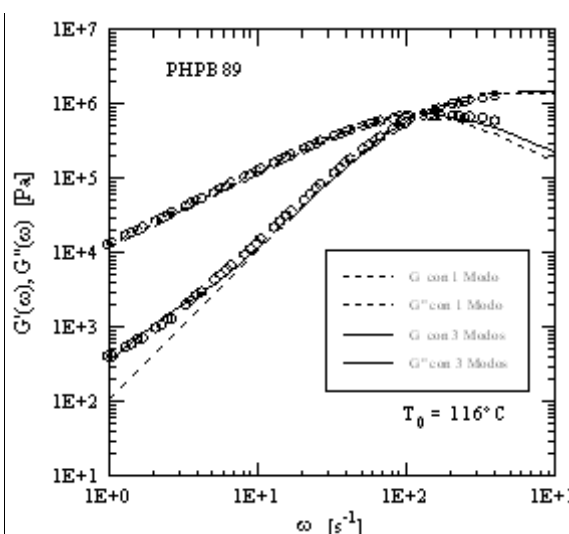


Figura 7.13 - Módulos dinámicos del PHPB89 y predicciones del MM con uno (líneas de trazos) y tres modos (líneas llenas) de relajación.

En el caso del PHPB89, la presencia de pequeñas cantidades de PB, como se mencionó anteriormente, afecta el comportamiento reológico en la región terminal. Cuando se ajustan los resultados experimentales de G' y G'' con un solo modo, se obtienen los coeficientes $\lambda_{\text{PHPB89}} =$

1.1×10^{-2} s y $\eta_{\text{PHPB89}} = 15900$ Pa·s, pero las predicciones no resultan buenas. Los módulos dinámicos del PHPB89 predichos por el modelo de Maxwell con un modo de relajación se muestran en la Fig. 7.13 con líneas de rayas. Ni uno ni dos modos de relajación son suficientes para describir el comportamiento viscoelástico lineal de este polímero en la región terminal. Se necesitan al menos tres modos de relajación para ajustar adecuadamente los datos experimentales. Cuando se usan tres modos de relajación, el menor tiempo de relajación tiene un valor de 2.9×10^{-3} s, que es muy similar al tiempo de relajación del PB (como pasa con todos los PHPB, como se comentará más tarde). Si se realiza el ajuste de los módulos dinámicos con tres modos de relajación, forzando a que $\lambda_3 = \lambda_{\text{PB}}$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 4.66 \times 10^{-1} \text{ s} & \eta_1 &= 656 \text{ Pa}\cdot\text{s} \\ \lambda_2 &= 8.62 \times 10^{-3} \text{ s} & \eta_2 &= 11250 \text{ Pa}\cdot\text{s} \\ \lambda_3 &= 2.78 \times 10^{-3} \text{ s} & \eta_3 &= 697 \text{ Pa}\cdot\text{s} \end{aligned} \quad (7.4)$$

Las predicciones del modelo de Maxwell utilizando el espectro de relajación dado en la ec. (7.4) se muestran en la Fig. 7.13 con líneas llenas. El tiempo de relajación más grande describe el proceso de relajación más lento, que describe la región de menores frecuencias (donde aparece el efecto de la interfase). Aquí se produce la separación de los módulos dinámicos, respecto del comportamiento asintótico de $G' \propto \omega^2$ y $G'' \propto \omega$. El proceso de relajación intermedio es el dominante, con $\eta_2/(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3) = 0.89$. Como el PHPB89 es prácticamente HHPB puro, el tiempo de relajación de este componente es seguramente muy similar al valor dominante en la ec. (7.4) (8.62×10^{-3} s). Este es el valor que se tomará como el λ_{HHPB} .

Los PHPBs son mezclas inmiscibles de PB y HHPB que son dos polímeros casi monodispersos (por lo que quedan descriptos por un solo modo de relajación) cuyos tiempos de relajación son:

$$\lambda_{\text{HHPB}} = 8.62 \times 10^{-3} \text{ s} \quad \lambda_{\text{PB}} = 2.78 \times 10^{-3} \text{ s} \quad (7.5)$$

En el ajuste de los módulos dinámicos de todos los PHPBs fue necesario utilizar al menos tres modos para obtener un buen ajuste. Los coeficientes $\{\lambda_i, \eta_i\}$ calculados al realizar el ajuste con tres modos de relajación mostraron que todos los materiales presentan el tercer tiempo de relajación (el más pequeño, que describe el proceso más rápido) muy similar a λ_{PB} y el segundo tiempo de relajación muy similar a λ_{HHPB} . Los valores de estos tiempos de relajación resultaron en los rangos:

$$\lambda_2 \approx 0.8 - 1.1 \times 10^{-2} \text{ s} \quad \lambda_3 \approx 2.7 - 3.4 \times 10^{-3} \text{ s} \quad (7.6)$$

El tiempo de relajación más grande, λ_1 , resultó aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que λ_2 en todos los PHPBs.

De acuerdo con estos resultados se decidió ajustar los módulos dinámicos de todas las mezclas con el modelo de Maxwell usando tres modos de relajación y fijando λ_2 y λ_3 a los valores de los tiempos de relajación de HHPB y PB (8.62×10^{-3} y 2.78×10^{-3}) respectivamente. El tercer tiempo de relajación y los tres coeficientes de viscosidad se calcularon usando el método de regresión no-lineal antes mencionado. Los resultados se muestran en la Tabla 7.3. Esta tabla incluye una columna con los valores de $\eta_i / (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3)$ que permite ver más claramente la importancia relativa de cada modo de relajación en las mezclas. Los valores listados de la viscosidad a velocidad de corte nula y de capacidad recuperable de estado estacionario se calcularon como $\eta_0 = \sum_i \eta_i$ y $J_e^0 = \sum_i \eta_i \lambda_i / \eta_0^2$. El módulo de *plateau* se calculó de los resultados experimentales del módulo viscoso en cada caso ($G_N^0 = 3.56 G''_{\max}$). Todos los valores reportados corresponden a la temperatura de referencia de 116°C.

La Fig. 7.14 muestra las predicciones de los módulos dinámicos usando los coeficientes de la Tabla 7.3. Con el modelo de tres modos de Maxwell se puede describir bien el comportamiento reológico de todos los materiales en la región terminal, obteniéndose un ajuste muy bueno para todas las mezclas en el rango de frecuencias cubierto en este estudio. Los coeficientes de viscosidad η_i listados en la Tabla 7.3 se muestran en la Fig. 7.15. Los procesos de relajación dominantes a bajas frecuencias poseen tiempos de relajación, λ_1 , muy grandes (aproximadamente dos órdenes de magnitud más grandes que los tiempos de relajación de los modos intermedios) y describen el incremento de los módulos dinámicos a bajas frecuencias debido al cambio de la forma de la interfase durante la deformación de flujo de corte oscilatorio. Durante la deformación, el área total de la interfase cambia, lo que cambia la energía asociada a ésta y, consecuentemente, su contribución a la energía almacenada en forma elástica. A mayores frecuencias esta energía es despreciable comparada con la energía elástica requerida para la deformación de las moléculas de los polímeros. El proceso de relajación más rápido, que corresponde al modo de relajación del PB, tiene una contribución a la viscosidad total que decrece exponencialmente cuando el grado de hidrogenación se incrementa, mientras que el modo de relajación del HHPB contribuye a la viscosidad en forma exponencialmente creciente.

Tabla 7.3 - Parámetros viscoelásticos lineales determinados a partir del ajuste de los módulos dinámicos de las Figs. 7.10 y 7.11 a 116°C

λ_i [s]	η_i [Pa.s]	$\eta_i / \sum_i \eta_i$ × 100	η_0 [Pa.s]	J_e^0 [Pa-1]	G_N^0 [Pa]	$J_e^0 G_N^0$
PB						
2.78×10^{-3}	2460	100	2460	1.13×10^{-6}	1.64×10^6	1.85
PHPB02 (97.8% PB - 2.2% HHPB)						
1.92	151	5	3007	33.4×10^{-6}	1.51×10^6	50.4
8.62×10^{-3}	696	23				
2.78×10^{-3}	2160	72				
PHPB12 (86.5% PB - 13.5% HHPB)						
1.77	314	9	3400	49.4×10^{-6}	1.54×10^6	75.9
8.62×10^{-3}	1090	32				
2.78×10^{-3}	2000	59				
PHPB38 (57.3% PB - 42.7% HHPB)						
0.746	619	12	5220	18.0×10^{-6}	1.57×10^6	28.3
8.62×10^{-3}	2820	54				
2.78×10^{-3}	1780	34				
PHPB57 (36% PB - 64% HHPB)						
0.933	1550	19	8300	21.7×10^{-6}	1.78×10^6	38.6
8.62×10^{-3}	5220	63				
2.78×10^{-3}	1530	18				
PHPB89 (~2% PB - ~98% HHPB)						
0.466	656	5	12600	2.54×10^{-6}	2.46×10^6	6.25
8.62×10^{-3}	11250	89				
2.78×10^{-3}	697	6				
PHPB100						
1.41×10^{-2}	14900	100	14900	0.94×10^{-6}	2.53×10^6	2.38

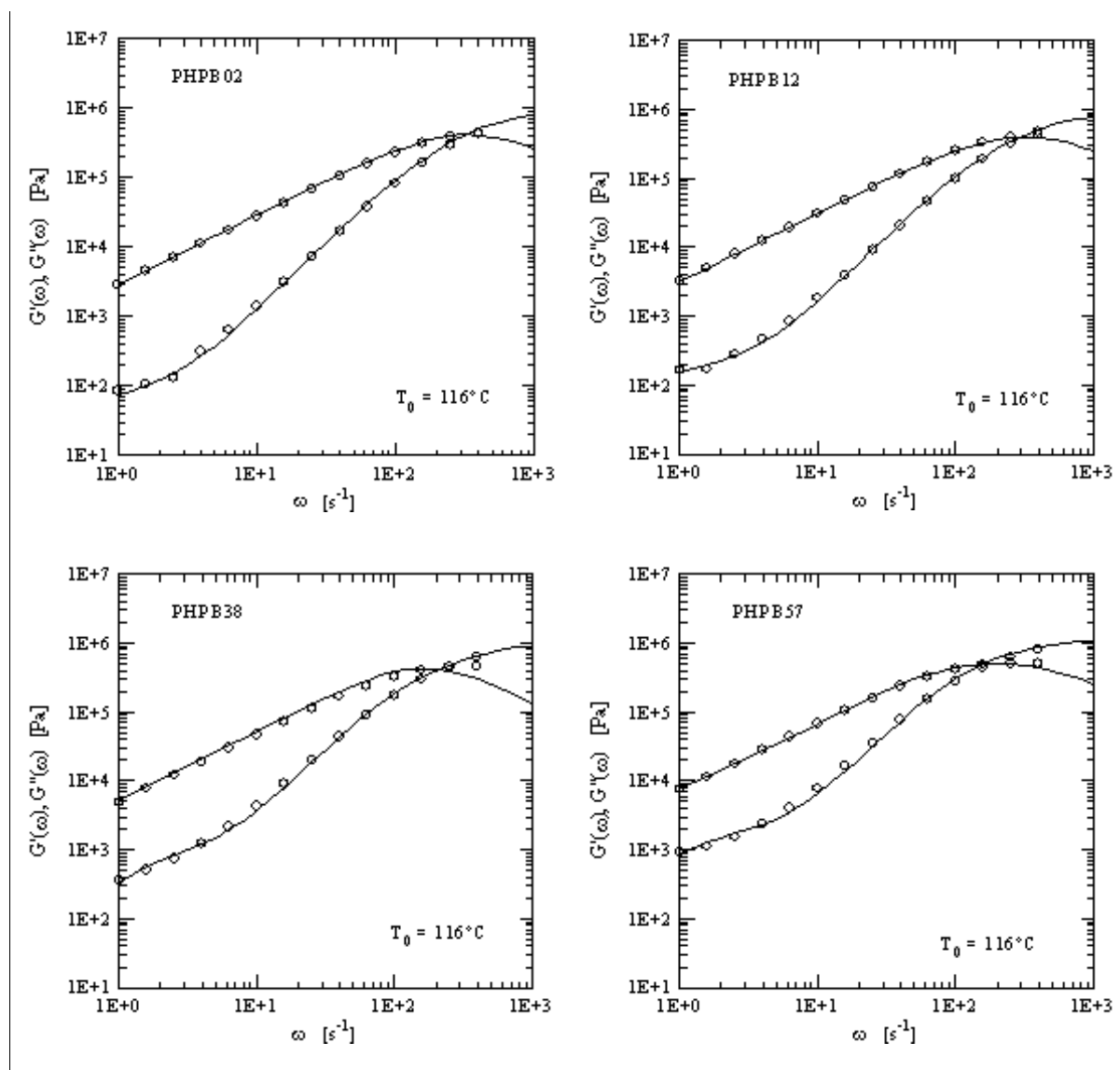


Figura 7.14 - Módulos dinámicos de los PHPBs a 116°C. Líneas llenas: predicciones del modelo de Maxwell con tres modos de relajación usando los coeficientes de la Tabla 7.3

Los resultados mostrados en la Fig. 7.15 indican que pequeñas cantidades de HHPB dispersas en la matriz de PB producen un gran incremento de la viscosidad (23% de $\eta_{0,PHPB02}$ se debe a η_2) y afectan muy fuertemente el comportamiento reológico de la mezcla, que posee un tiempo de relajación grande debido al proceso de relajación de la interfase presente. Este tiempo de relajación grande se encuentra en todos los PHPBs, incluyendo al PHPB89. La importancia relativa de este modo alcanza un máximo en el PHPB57 (19% de $\eta_{0,PHPB57}$ se debe a η_1) y decrece cuando la concentración de cualquiera de los componentes decrece (antes y después de la inversión de fases).

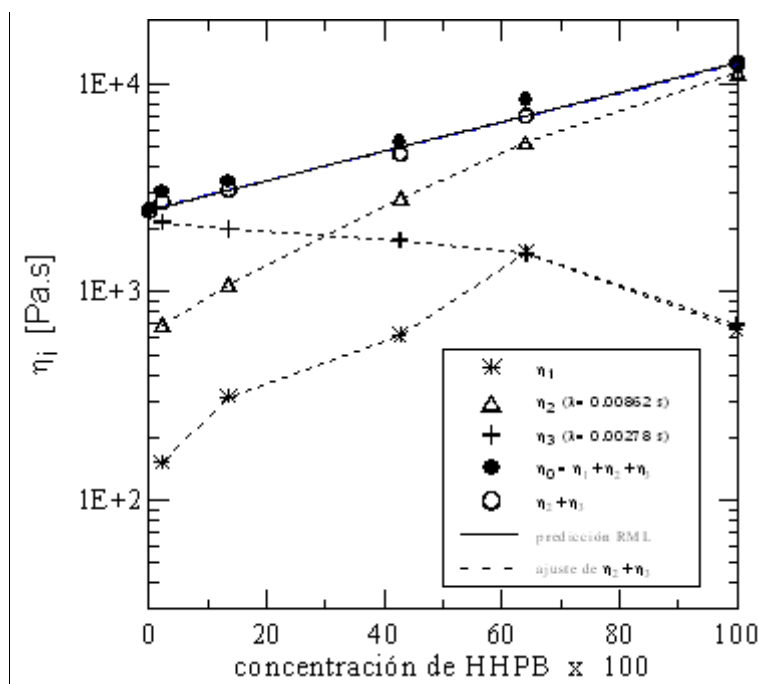


Figura 7.15 - Coeficientes de viscosidad, η_i , y viscosidad a velocidad de corte nula, η_0 , en función de la concentración de polibutadieno altamente hidrogenado presente en las mezclas. Línea llena: predicción de la regla logarítmica de mezclado (ec. (7.7))

En la Fig. 7.15 también se muestra la viscosidad a velocidad de corte nula de los materiales parcialmente hidrogenados. En la literatura se pueden encontrar muchos trabajos en los que se presenta la viscosidad a velocidad de corte nula de mezclas de polímeros en función de la composición de las mezclas y se compara con la suma logarítmica de la viscosidades de los componentes o *regla logarítmica de mezclado* (Utracki, 1990). Esta regla se puede expresar como:

$$\ln \eta_0 = \omega_{PB} \ln \eta_{PB} + \omega_{HHPB} \ln \eta_{HHPB} \tag{7.7}$$

donde ω_{PB} y ω_{HHPB} son las fracciones en volumen de los dos componentes de la mezcla. La predicción de esta ecuación se muestra con una línea llena en la Fig. 7.15. Para ello se asume que la viscosidad del HHPB puro es la del PHPB89. Esto no es totalmente cierto ya que el PHPB89 es también una mezcla con aproximadamente un 2% de PB sin hidrogenar. Sin embargo, teniendo en cuenta los valores relativos de viscosidades listados en la ec. (7.4), y considerando que la fase dispersa es la que tiene menor viscosidad, se puede concluir que la

viscosidad del HHPB puro no debe ser muy distinta a la del PHPB89. Se puede estimar que el error es cercano al 1%.

Existen muchos casos en la literatura en que se observa que la curva de datos de η_0 de mezclas de polímeros en función de la concentración de los componentes presenta desviaciones respecto de la regla logarítmica de mezclado antes mencionada. Estas desviaciones pueden ser positivas, negativas o una combinación de ambas, según la composición (Utracky, 1990, 2002). Como se puede apreciar en la Fig. 7.15, en el caso de las mezclas de PB y HHPB se observa una leve desviación positiva de $\eta_0(\)$ respecto de la suma logarítmica de las viscosidades de los componentes. Es interesante notar que si al valor total de η_0 se le resta la contribución de la interfase, esto es, si se considera $\eta_0^- = \eta_0 - \eta_1 = \eta_2 + \eta_3$, y se considera la dependencia de η_0^- con la composición de la mezcla (círculos sin relleno en la Fig. 7.15), estos resultados se ajustan mucho mejor a la regla de mezclado logarítmica. El ajuste lineal de los datos de η_0^- da por resultado la línea de trazos que se incluye en la Fig. 7.15 pero que prácticamente no se distingue por estar ubicada muy cerca de la línea llena de la predicción de la ec. (7.7). En realidad, no está claro cuál debiera ser la definición de la viscosidad a velocidad de corte nula en mezclas heterogéneas en las que existe un fenómeno de fluencia debido a la presencia de la interfase. Ajji *et al.* (1988), por ejemplo, llama η_0 al valor que se determina de la intersección del primer arco circular de la representación de los datos dinámicos de Cole-Cole de las mezclas. Este valor es equivalente al *plateau* de $\eta'(\omega)$ que se observa a frecuencias intermedias, y que corresponde a nuestro η_0^- .

En la Fig. 7.16 se presentan los valores de J_e^0 y G_N^0 listados en la Tabla 7.3. Los valores de J_e^0 son los predichos por el modelo de Maxwell y los de G_N^0 son los calculados a partir de los datos dinámicos. En esta figura se puede observar claramente que J_e^0 presenta una fuerte desviación positiva con respecto a lo que sería una regla de suma logarítmica. Esto se debe al efecto que tiene en este parámetro el tiempo de relajación más grande, el que corresponde al primer modo de relajación de las mezclas y que es consecuencia del proceso de relajación de la interfase. Por el contrario, el módulo de *plateau*, que se calcula a partir de los datos dinámicos a frecuencias relativamente altas (donde el efecto de la relajación de la interfase es despreciable), es prácticamente constante. La pequeña desviación negativa mostrada no alcanza a compensar la fuerte desviación positiva de J_e^0 , y el producto $J_e^0 G_N^0$ es al menos un orden de magnitud mayor en las mezclas que en los materiales homogéneos, como se espera para mezclas inmiscibles.

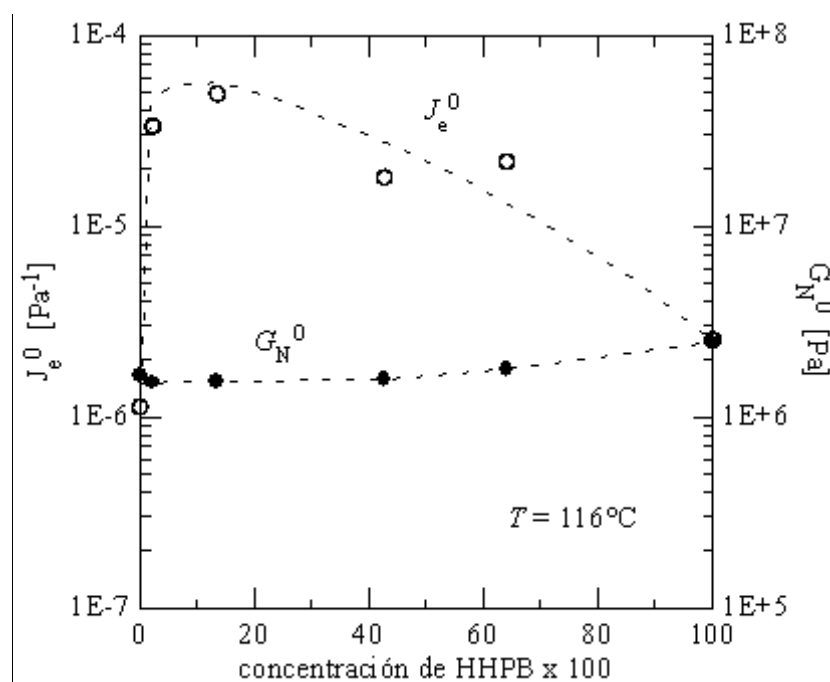


Figura 7.16 - Capacidad recuperable de estado estacionario y módulo de *plateau* de los materiales parcialmente hidrogenados en función de la composición de las mezclas.

7.5 Conclusiones

Los resultados mostrados en el presente capítulo son un ejemplo del efecto dramático que tiene la morfología en el comportamiento reológico de sistemas poliméricos con multi-fases. El material resultante de la hidrogenación parcial del PB es una mezcla de dos especies poliméricas inmiscibles en el rango de temperaturas cubierto en este estudio. Las mezclas consisten en PB sin reaccionar y un PB altamente hidrogenado con aproximadamente el 89% de sus dobles enlaces saturados.

Estas mezclas tienen un comportamiento termo-reológicamente complejo, lo que refleja las distintas dependencias de los componentes de la mezcla con la temperatura, así como la presencia de la interfase. La morfología de fases tiene un efecto muy importante en los valores de los módulos dinámicos en el rango de bajas frecuencias, pero prácticamente no afecta a los módulos medidos a altas frecuencias. El módulo elástico resulta ser más sensible a la estructura macroscópica de la mezcla que el módulo viscoso debido a la elasticidad que proviene de las tensiones interfaciales a bajas frecuencias.

El ajuste de los datos dinámicos con el modelo de multi-modos de Maxwell muestra que la región terminal de los polímeros homogéneos se puede modelar usando un sólo tiempo de

relajación, mientras que las mezclas poseen tres procesos de relajación dominantes, dos con tiempos de relajación cortos (que corresponden a la relajación de los componentes en la mezcla), y uno con un tiempo de relajación mucho más grande que proviene de la relajación geométrica de la forma de la interfase.

Según se comentó en el Capítulo anterior, el solvente y la estructura del catalizador usados en la hidrogenación del polibutadieno no parece afectar las características de los polímeros obtenidos. El comportamiento reológico de los polímeros concuerda con esta conclusión.

7.6 Referencias

- Ajji, A.; Choplin, L.; Prud'homme, R.E. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **26**, 2279 (1988).
- Arendt, B.H.; Krishnamoorti, R.; Kornfield, J.A.; Smith, S.D. *Macromolecules*, **30**, 1127 (1997).
- Baumgaertel, M.; DeRosa, M.E.; Machado J.; Masse, M.; Winter, H.H. *Rheol. Acta*, **31**, 75 (1992).
- Carella, J.M. *Rheological Properties of Linear and Star-branched Model Polymers. Polybutadienes and Hydrogenated Polybutadienes*, Ph.D. Thesis in Chemical Eng. (Northwestern Univ., EEUU, 1982).
- Carella, J.M.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **17**, 2775 (1984).
- Cassano, G.A.; Vallés, E.M.; Quinzani, L.M. *Polymer*, **39**, 5573 (1998).
- Cassano, G.A.; Vallés, E.M.; Quinzani, L.M. *J. Rheol.*, **1**, 47 (2000).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987).
- Colby, R.H. *Polymer*, **30**, 1275 (1989).
- Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Funk, W.G.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **24**, 3873 (1991).
- Cho, U-R. *Korea Polymer Journal*, **7**, 196 (1999).
- Cho, U-R. *Korea Polymer Journal*, **8**, 66 (2000).
- Doi, M.; Ohta T. *J. Chem. Phys.*, **95**, 1242 (1991).
- D'Orazio, L.; Cecchin, G. *Polymer*, **42**, 2675 (2001).
- Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3^{ra} ed. (Wiley, N.Y., 1980).
- Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Richter, D.; Witten, T.A.; Zirkel, A. *Macromolecules*, **27**, 4639 (1994).
- Fetters, L.J., Graessley, W.W., Krishnamoorti, R.; Lohse, D.J. *Macromolecules*, **30**, 4973 (1997).
- Gell, C.B.; Krishnamoorti, R.; Kim, E.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Rheol. Acta*, **36**, 217 (1997).
- Gotro J.T.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **17**, 2767 (1984).
- Graebing, D.; Muller, R. *J. Rheol.*, **34**, 193 (1990).
- Graebing, D.; Muller, R.; Paliarne, J.F. *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).
- Gramespacher, H.; Meissner, J. *J. Rheol.*, **36**, 1127 (1992).
- Han, C.D. *Multiphase Flow in Polymer Processing* (Academic Press, N.Y., 1981).
- Hernández, R.; del Agua, J.A.; Peña, J.J.; Santamaría, A. *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2570 (1996).
- Kapnistos, M.; Hinrichs, A.; Vlassopoulos, D.; Anastasiadis, S.H.; Stammer, A.; Wolf, B.A. *Macromolecules*, **29**, 7155 (1996).
- Kent, E. *Polyethylene-Polybutadiene Blend* (US Patent 4.423.181, 1983).
- Kitade, S.; Ichikawa, A.; Imura, N.; Takahashi, Y.; Noda, I. *J. Rheol.*, **41**, 1039 (1997).
- Kontopoulou, M.; Wang, W.; Gopakumar, T.G.; Cheung, C. *Polymer*, **44**, 7495 (2003).

- Krigas, T.M.; Carella, J.M.; Struglinski, M.J.; Crist, M.J.; Graessley, W.W.; Schilling, F.C. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 509 (1985).
- Lee, H.M.; Park, O.O. *J. Rheol.*, **38**, 1405 (1994).
- Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Fetters, L.J.; Xenidou, M.; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Lyon, M.K. *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002).
- Malmberg, A.; Kokko, E.; Lehmus, P.; Löfgren, B.; Seppälä, J.V. *Macromolecules*, **31**, 8448 (1998).
- Mani, S.; Malone, M.F.; Winter, H.H. *J. Rheol.*, **36**, 1625 (1992).
- Nesarikar, A.R. *Macromolecules*, **28**, 7202 (1995).
- Palade, L.I.; Verney, V.; Attané, P. *Rheol. Acta*, **35**, 265 (1996).
- Palierne, J.F. *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990).
- Paul, D.R.; Bucknall, C.B. *Polymer Blends. I: Formulation* (John Wiley and Sons, N.Y., 2000).
- Pearson, D.S.; Fetters, L.J.; Graessley, W.W.; Ver Strate, G.; von Meerwall, E. *Macromolecules*, **27**, 711 (1994).
- Pérez, C.J. *Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente*. Tesis Doctoral en Química (Univ. Nacional del Sur, 2003).
- Pérez, C.J.; Cassano, G.A.; Vallés, E.M.; Failla, M.D.; Quinzani, L.M. *Polymer*, **43**, 2711 (2002).
- Pryke, A.; Blackwell, R.J.; McLeish, T.C.B.; Young, R.N. *Macromolecules*, **35**, 467 (2002).
- Raju, V.R.; Rachapudy, H.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1223 (1979).
- Raju, V.R.; Smith, G.G.; Marin, G.; Knox, J.R.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1183 (1979b).
- Raju, V.R.; Menezes, E.V.; Marin, G.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **14**, 1668 (1981).
- Rocheftort, W.E.; Smith, G.G.; Rachapudy, H.; Raju, V.R.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1197 (1979).
- Souza, A.M.C.; Demarquette, N.R. *Polymer*, **43**, 1313 (2002).
- Struglinski, M.J.; Graessley, W.W. *Macromolecules*, **18**, 2630 (1985).
- Takahashi, Y.; Kurashima, N.; Noda, I.; Doi, M. *J. Rheol.*, **38**, 699 (1994).
- Tao, H.; Huang, C.; Lodge, T.P. *Macromolecules*, **32**, 1212 (1999).
- Tao, H.; Lodge, T.P.; vonMeerwall, E.D. *Macromolecules*, **33**, 1747 (2000).
- Utracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology* (Hanser Publ., Munich, 1990).
- Utracki, L.A. *Commercial Polymer Blends* (Chapman and Hall, London, 1998).
- Utracki, L.A. *Polymer Blends Handbook* (Kluwer Academic Publ., The Netherlands, 2002).
- Van Hemelrijck, E.; Van Puyvelde, P.; Velankar, S.; Macosko, C.W.; Moldenaers, P. *J. Rheol.*, **48**, 143 (2004).
- Villar, M.A.; Failla, M.D.; Quijada, R.; Santos Mauler, R.; Vallés, E.M.; Galland, G.B.; Quinzani, L.M. *Polymer*, **42**, 9269 (2001).
- Vinckier, I.; Moldenaers, P.; Mewis, J. *J. Rheol.*, **40**, 613 (1996).
- Vlassopoulos, D.; Koumoutsakos, A.; Anastasiadis, S.H.; Hatzikiriakos, S.G.; Englezos, P. *J. Rheol.*, **41**, 739 (1997).
- Zawada, J.A.; Fuller, G.G.; Colby, R.H.; Fetters, L.J.; Roovers, J. *Macromolecules*, **27**, 6851 (1994).
- Zorn, R.; McKenna, G.B.; Willner, L.; Richter, D. *Macromolecules*, **28**, 8552 (1995).

Capítulo VIII

Conclusiones y Trabajos Futuros

Los resultados del trabajo de investigación que se presentan en esta tesis representan un aporte al entendimiento de la relación entre estructura y propiedades de polímeros. El objetivo principal del presente trabajo ha sido...

contribuir al entendimiento de la reología no-lineal de polímeros de diferentes arquitecturas moleculares analizando su comportamiento en flujos de corte, lineales y no-lineales, a la luz de algunos modelos reológicos seleccionados, derivados a partir de diferentes teorías.

Con este objetivo en mente se sintetizaron polibutadienos lineales (PBLs) y en estrella (PBEs) de diferentes pesos moleculares. Para ello se utilizó la técnica de polimerización aniónica que, como ya se ha mostrado repetidas veces en la literatura, ha mostrado ser una técnica muy útil para obtener polímeros de muy baja dispersión. Para la síntesis se diseñaron reactores de vidrio que permitieran obtener en una misma experiencia PBLs y, a partir de estos, polímeros en estrella, en cantidad suficiente como para poder realizar los estudios reológicos en los regímenes lineales y no-lineales.

Los siete PBLs y cuatro PBEs preparados fueron rigurosamente caracterizados usando espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), cromatografía por permeación de geles (GPC), viscosimetría (V.I.) y dispersión de luz de bajo ángulo (LALLS). La microestructura de los PBs, es decir, la cantidad relativa de isómeros cis-trans y vinilos en los que puede adicionarse el monómero de butadieno, determinada a partir de mediciones por FT-IR, es la misma en todos los polímeros, y acorde al medio de reacción no polar utilizado para la síntesis.

Los pesos moleculares de los PBLs varían entre aproximadamente 10,000 y 100,000 g/mol y sus distribuciones de pesos moleculares, determinadas por GPC, es en todos los casos menor a 1.1. Los pesos moleculares de los PBEs de tres ramas, sintetizados usando agentes acoplantes órgano-clorados, varían entre aproximadamente 30,000 y 100,000 g/mol. Sin

embargo, el análisis de los cromatogramas obtenidos por GPC muestra que todos los PBEs presentan restos de material lineal que no reaccionó con el agente acoplante (entre 6 y 15% del polímero). Teniendo en cuenta este hecho, se calculó el peso molecular teórico de los PBs en estrella a partir del peso molecular del PBL precursor, su cantidad y el uso de un acople trifuncional. En dos de los cuatro casos, este peso molecular coincide razonablemente con el peso molecular determinado por LALLS, en el PB79S es un 18% menor, y en el cuarto caso no se pudo determinar por rotura del equipo. La presencia de polímero lineal precursor produce un leve ensanchamiento de los cromatogramas de los PBEs respecto de los de los PBLs. No obstante, la polidispersión de las estrellas sigue siendo baja, menor a 1.16 en todo los casos.

El **comportamiento viscoelástico lineal** de los polímeros lineales y en estrella fue analizado a partir de la medición de los módulos dinámicos en flujo de corte de pequeña amplitud.

Los **PBLs** presentan comportamiento termo-reológicamente simple, por lo que se pudieron construir curvas maestras de las funciones materiales. Los factores de corrimiento tiempo-temperatura, a_T , presentan una dependencia con la temperatura que concuerda con la ecuación WLF, con valores de C_1 y C_2 cercanos a los reportados en la literatura. Los factores de corrimiento de las tensiones y módulos, b_T , siguen al modelo de Rouse y de Rouse simplificado.

La dependencia de la viscosidad de corte nula (η_0) de estos polímeros con el peso molecular es de tipo potencial. Los exponentes calculados usando los pesos moleculares determinados por LALLS y V.I. son cercanos a 3.4-3.5, que son los valores más usualmente publicados. Sin embargo, si se correlaciona η_0 con los pesos moleculares obtenidos por GPC el exponente resultante mayor a 4. No fue posible establecer el origen de esta discrepancia, aunque todo hace pensar en que existe un error sistemático experimental en estas determinaciones de pesos moleculares por GPC.

El resto de los parámetros reológicos calculados a partir de la caracterización viscoelástica lineal, como el módulo de *plateau* (G_N^0), la capacidad recuperable de estado estacionario (J_e^0) y el producto de ambas ($G_N^0 \times J_e^0$), concuerdan con los reportados en la literatura, con valores consecuentes con las distribuciones de pesos moleculares angostas alcanzadas. El peso molecular entre entrelazamientos promedio que se obtiene es de 1850 g/mol.

Los **PBEs** también se comportaron como fluidos termoreológicamente simples, con una dependencia de los factores a_T con la temperatura del tipo WLF, aunque en este caso los factores

de corrimiento presentan una dependencia más marcada con la temperatura que sus precursores lineales. Esta dependencia “en exceso” puede ser modelada como un proceso de tipo Arrhenius con una energía de activación que depende del número de entrelazamientos por rama del polímero en estrella. Los factores de corrimiento b_T también presentan una dependencia con la temperatura más pronunciada que en los PBLs. En este caso, el modelo de Rouse simplificado, que no tiene en cuenta la dependencia de la densidad con la temperatura, es el que mejor predice su comportamiento.

De igual manera, la viscosidad η_0 de los PBEs es más dependiente con el peso molecular que la de los PBLs. Esta propiedad es correctamente predicha por el modelo de Pearson y Helfand (1983) ($\eta_0 = (M_a/M_e)^b e^{v'M_a/M_e}$) con $b=0.5$ y $v'=0.46$, valor similar pero más pequeño que el presentado en la literatura. Esta discrepancia podría deberse a una subestimación de M_e (lo que también explicaría los relativamente menores coeficientes que vinculan las energías de activación en exceso de los factores de corrimiento con la cantidad de entrelazamientos por rama).

Los valores del módulo de *plateau* y la capacidad recuperable de estado estacionario de los PBEs también están de acuerdo con los publicados en trabajos científicos previos. El G_N^0 , que resulta algo más difícil de determinar con precisión que para los polímeros lineales, es prácticamente igual al de estos últimos, lo que implica que estos polímeros en estrella de tres ramas presentan el mismo peso molecular entre entrelazamientos que los PBLs, coincidiendo con lo que mayormente se reporta. El J_e^0 de los PBEs resulta proporcional al peso molecular, con una muy buena coincidencia con la predicción del modelo de Rouse-Ham.

Se realizó también un breve estudio preliminar de la influencia de la **presencia de PBL** precursor en las propiedades dinámicas de los PBEs. Este se realizó en base al polímero PB79S, que es el que posee mayor cantidad de polímero lineal, mediante la preparación de dos mezclas de este polímero con 5 y 10% en peso de su PBL precursor respectivamente. Las dos mezclas preparadas presentaron menores energía de activación en exceso E^* y menores factores de proporcionalidad con el número de entrelazamientos por rama, Λ . Este comportamiento es consistente con un proceso de dilución de las estrellas. Por otra parte, los valores de η_0 de estas tres mezclas responden a una regla de mezclado logarítmica, lo que permitió calcular el valor de η_0 del material en estrella ‘puro’ y, asumiendo que la regla de mezclado logarítmica es válida también para el resto de los PBEs, se calculó la viscosidad a velocidad de corte nula de los otros tres materiales en estrella. El ajuste de estos nuevos valores de η_0 con el modelo de Pearson y

Helfand lleva a un valor de v' de 0.48, mayor que el calculado directamente de los datos de los PBEs pero aún relativamente bajo, seguramente debido a la subestimación de M_e . No se pudo hacer un análisis equivalente para la dependencia de J_e^0 de los PBEs con la concentración de PBL precursor ya que se necesitaría contar con un número mayor de mezclas en un rango más amplio de concentraciones de PBL. En cuanto a los parámetros asociados a la zona del *plateau*, G''_{\max} y ω_{\max} , son muy similares en los cuatro materiales (el PB79S, las dos mezclas y el PBL precursor). Este comportamiento está de acuerdo con el hecho de que en este rango de velocidades de deformación, los procesos de relajación que se ven afectados son los correspondientes a segmentos de cadenas y estructuras moleculares relativamente pequeñas, que resultan equivalentes en todos los materiales, independientemente de su arquitectura molecular a gran escala.

Este estudio, basado en el PBE sintetizado que presenta la mayor concentración de PBL precursor remanente, permite concluir que el comportamiento reológico de las estrellas no cambia esencialmente con la presencia de pequeñas cantidades de polímero lineal. Sin embargo, para poder determinar con mayor precisión algunos de los parámetros reológicos se debería aumentar el número de PBEs base y aumentar la cantidad de mezclas con polímero lineal. De esta manera se podría extrapolar con mayor precisión el comportamiento a concentración 'cero' de PBL, y comparar los resultados con el de estrellas 'puras' obtenidas por fraccionamiento selectivo mediante una mezcla de un par solvente-no solvente (Fetters y colab., 1993).

Los módulos dinámicos de todos los polímeros sintetizados fueron **modelados** mediante el modelo de *Maxwell* (MM) de multimodos, ajustando los coeficientes de los espectros de relajación $\{\eta_i, \lambda_i\}$ a las curvas de datos de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ medidos. Estos espectros permiten entonces describir el comportamiento viscoelástico lineal de los polímeros en el rango de condiciones experimentales cubierto.

La región terminal de los PBLs puede ser descrita con un solo modo de relajación, como es de esperar para un polímero lineal modelo en el que todas las moléculas poseen prácticamente el mismo tiempo de reptación, el cual es mucho mayor a los tiempos de relajación de estructuras más pequeñas. La dinámica de los PBEs, en cambio, queda dominada por la relajación de dos estructuras: la molécula en si misma y las ramas. El punto central de anclaje hace que el movimiento, tanto del conjunto como de cada rama, sea relativamente lento, y con cambios de conformación que dependen fuertemente de las restricciones que determinan las moléculas vecinas. Es por ello que en el caso de las estrellas, el uso de un solo modo resulta inadecuado aún para la región terminal.

Cuando se amplía el rango de frecuencias en el modelado de los datos dinámicos de los PBLs se observa que se necesita usar al menos tres modos de relajación para describir el comportamiento viscoelástico lineal desde bajas frecuencias hasta las frecuencias intermedias de la región de transición. De esta manera se logra un ajuste muy bueno de la región terminal y adecuado de la zona de transición. Los parámetros viscoelásticos lineales (λ_0 , η_0 , J_e^0 y G_N^0), calculados a partir de estos espectros de relajación resultan muy similares a los obtenidos directamente de los datos experimentales. Esto muestra que los espectros de relajación discretos que se han calculado capturan razonablemente bien la dinámica molecular del régimen viscoelástico lineal de los PBLs tanto en la región terminal como en la de transición. El mayor de los tiempos de relajación de los PBLs, que corresponde al proceso más lento de relajación que domina la región terminal, es el más importante (tiene el η_i más grande). Este tiempo de relajación resulta proporcional a $M^{3.43}$, mientras que los otros dos son mucho menos dependientes del peso molecular. Además, en todos los modos de relajación, λ_i es directamente proporcional a η_i , lo que reafirma que ambos parámetros escalan de la misma manera con el peso molecular.

En el caso de los PBEs, un ajuste razonable de los módulos dinámicos que abarque tanto la región terminal como la de transición (al menos hasta el mínimo en G'') se logra usando un mayor número de modos de relajación que en el caso de los PBLs (excepto en el PBE de menor peso molecular). Así, por ejemplo, para un ajuste adecuado del PBE de mayor peso molecular se necesitaron seis modos de relajación. Como ocurre con los PBLs, los parámetros viscoelásticos lineales de los PBEs (λ_0 , η_0 , J_e^0 , G_N^0), calculados a partir de los espectros de relajación de multi-modos, resultan también similares a los determinados a partir de los módulos dinámicos medidos experimentalmente. Por su parte, la dependencia del mayor de los tiempos de relajación de los PBEs con el peso molecular, queda razonablemente descrita por un modelo potencial con un exponente cercano a 6 (coincidiendo con las observaciones de Osaki y colaboradores (1990)). El segundo y tercer modo de relajación presentan dependencias menos destacadas con el peso molecular que el primero, pero aún importantes (cerca de M^4 y $M^{2.5}$, respectivamente), y ciertamente más abruptas que en el caso de los materiales lineales.

Para poder cuantificar y analizar los dos procesos de relajación dominantes en las estructuras en estrella, se realizó el ajuste de los módulos dinámicos de la región terminal de los PBEs con dos modos de relajación (aún sabiendo que la descripción que se logra de esta manera no es la óptima), y se analizó la dependencia de los parámetros con el peso molecular. De esta

manera se estaría logrando cuantificar el proceso de relajación global de las moléculas (a través del primer modo) y el de las ramas de las estrellas (mediante el segundo modo). Esto quedó confirmado por la coincidencia del segundo tiempo de relajación calculado de esta manera con el valor de $1/\omega_{\max}$, que sería el tiempo característico de la rama para retornar al equilibrio (Roovers, 1985). Cuando los tiempos de relajación de los dos procesos antes mencionados, dominantes en la región terminal, se analizan en función del peso molecular, se observa que ambos conjuntos se pueden ajustar con un modelo potencial, con un exponente de 5.71 para el primer modo y de 3.17 para el segundo. Según algunos trabajos, el tiempo de relajación de las ramas debiera corresponder a un proceso de tipo Rouse ($\propto M_a^2$), sin embargo en esta tesis se observa una dependencia más importante, coincidiendo con datos reportados por Graessley y Roovers (1979) y Fetters y colaboradores (1993).

Cabe mencionar que los datos dinámicos de los distintos PBLs pueden ser superpuestos en curvas maestras, desde la región terminal hasta la región de transición. Esto no es posible para los materiales ramificados, debido a que presentan mecanismos de relajación diferentes al de los polímeros lineales, tales como la relajación de las ramas, que afectan a cada material en regiones distintas de velocidades de deformación, impidiendo la superposición de los datos. Es decir, la universalidad del espectro de relajación terminal de los PBLs hace posible construir curvas maestras de los módulos dinámicos a una dada temperatura de referencia y a un dado peso molecular de referencia. Para los PBEs esto no es posible.

El **comportamiento viscoelástico no-lineal** de los polímeros modelo fue analizado midiendo las funciones materiales correspondientes a flujo de corte en estado estacionario, inserción de flujo de corte (*start-up*), y relajación de tensiones posteriores al desplazamiento súbito (*step-strain*).

En todos los flujos no-lineales analizados, y sobre todo en los materiales de menor peso molecular, la respuesta reológica de los PBLs se mantiene generalmente muy cercana a la respuesta lineal. Es decir, a las velocidades de deformación y deformaciones consideradas o logradas con el equipamiento disponible, las moléculas de los materiales prácticamente no se alejan de sus posiciones de equilibrio. Esto se debe a que los pesos moleculares de los PBLs sintetizados son relativamente bajos, por lo que los tiempos de relajación (aún los terminales) son pequeños ($4 \times 10^{-5} \lesssim \lambda_0 \lesssim 0.13$ s a 27°C) para el rango de velocidades de deformación que se puede cubrir con los reómetros usados. Por otra parte, deformaciones muy rápidas quedaron excluidas por alcanzarse los límites de los rangos de medición de los equipos o por efectos de

calentamiento viscoso.

Así es que, en **flujo de corte en estado estacionario**, y para las condiciones de velocidad de deformación y temperaturas cubiertas en este estudio, la respuesta reológica los PBLs prácticamente no se separa del comportamiento lineal, es decir, $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ prácticamente no se alejan de los valores de η_0 y Ψ_{10} en el rango de $\dot{\gamma}$ cubierto. Esto se agudiza por el hecho de tratarse de polímeros prácticamente monodispersos, en los que el comportamiento de propiedades reológicas constantes se extiende a velocidades relativamente más altas que la de materiales polidispersos, para presentar finalmente un comportamiento de *shear thinning* más abrupto. Los materiales polidispersos, en cambio, presentan una caída de las propiedades reológicas más paulatina por responder a un espectro de tiempos de relajación más amplio, comparados a un mismo peso molecular promedio. Los PBEs ensayados, sin embargo, poseen tiempos de relajación mayores que los PBLs, por lo que en el caso de estos polímeros se llega a apreciar, sobre todo en la viscosidad, el comportamiento *shear-thinning* con el aumento de $\dot{\gamma}$.

Todos los materiales cumplen con las reglas de Cox-Merz (correspondencia entre propiedades dinámicas y viscosidad de corte) y de Laun (correspondencia entre propiedades dinámicas y primer coeficiente de tensiones normales), al menos dentro del rango de condiciones experimentales cubierto. Sólo algunos PBEs presentan una disminución más brusca de las funciones viscométricas a altas velocidades de deformación que las funciones dinámicas equivalentes calculadas según estas reglas.

La función $J_s = \Psi_1(\dot{\gamma})/2\eta(\dot{\gamma})^2$ es prácticamente invariante para todos los PBLs (no varía ni con $\dot{\gamma}$ ni con M) y es constante respecto de la velocidad de deformación. Para los PBEs varía ligeramente con M , aunque no con la velocidad de deformación. Los valores de este parámetro son análogos a los de J_e^0 para cada tipo de material.

En los ensayos de **inserción de flujo de corte**, sólo en los dos PBLs de más alto peso molecular se pudieron obtener curvas de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ relativamente alejadas de la envolvente lineal. En estos casos, los resultados sugieren que el tiempo al cual el flujo comienza a afectar la conformación de las moléculas respecto de sus posiciones en equilibrio, esto es, el tiempo al cual las curvas de viscosidad transitoria se separan de la envolvente lineal, se produce a una deformación (γ_d) de aproximadamente 0.4. La tensión máxima de corte se alcanzaría a una deformación ($\gamma_{\max, s}$) cercana a 2. Lamentablemente no se pudo analizar el comportamiento no-lineal del primer coeficiente de tensión normal de los PBLs porque las curvas de $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t)$

obtenidas no muestran una separación apreciable respecto de la envolvente lineal.

En los PBEs sí fue posible obtener mediciones de viscosidad en el rango no-lineal, que se separan claramente de la envolvente de $\eta^+(t)$, al menos en las tres estrellas de mayor peso molecular, y curvas del primer coeficiente de tensión normal que comienzan mostrar cierta separación de la envolvente lineal. En estos materiales se observa que la deformación a la que se produce la separación de la envolvente lineal es constante y aproximadamente igual a 0.9, coincidiendo con las observaciones Menezes y Graessley (1980, 1982). Respecto de la deformación a la que aparece el sobrepico de tensión de corte, ésta aumenta con la velocidad de corte desde aproximadamente a 1.5 hasta 2.5 en el rango experimental cubierto, siendo prácticamente independiente del peso molecular. Este último comportamiento es cualitativamente similar al observado por otros autores pero no coincide totalmente con las observaciones de Menezes y Graessley (1980, 1982) ya que ellos informan una meseta inicial de $\gamma_{\max,S}$ constante a velocidades de deformación pequeñas. Por otra parte, a medida que la velocidad de deformación aumenta, la tensión de sobrepico se alcanza antes, con un comportamiento potencial $\tau_{21,\max} \sim t_{\max}^{-0.57}$ que no había sido reportado antes para PBEs de tres ramas. En cuanto al primer coeficiente de tensión normal, sólo en el caso del PBE de mayor peso molecular se pudo observar más claramente la separación de $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t)$ de la envolvente, pero las velocidades de corte no fueron lo suficientemente grandes como para llegar a medir sobrepicos en esta función material en el rango de medición del reómetro.

Los ensayos de **desplazamiento súbito** realizados a relativamente bajas deformaciones, permitieron medir el módulo de relajación lineal $G(t)$, el cual presenta la dependencia esperada con el peso molecular, esto es, cuanto mayor es el peso molecular, tanto de los PBLs como de los PBEs, el polímero relaja más lentamente, como consecuencia del tiempo de relajación terminal cada vez más grande del polímero. Nuevamente, sólo en los PBEs de mayor peso molecular fue posible observar el inicio del comportamiento no-lineal del módulo de relajación $G(\gamma_0, t)$ que decrece con el aumento de γ_0 y se separa de la envolvente dada por $G(t)$. Las formas distintas de las curvas de módulo de relajación de los PBLs y PBEs evidencian, al igual que los módulos dinámicos, la presencia de más de un tiempo de relajación dominante en los materiales en estrella.

El comportamiento viscoelástico no-lineal fue analizado utilizando diversas **ecuaciones constitutivas** de manera de establecer la dependencia de los parámetros de ajuste de esos

modelos con la estructura molecular de los polímeros y comparar sus predicciones. Los modelos seleccionados para el análisis, basados en diferentes teorías y/o aproximaciones, son: el modelo diferencial empírico de *White y Metzner* (MWM), el modelo diferencial de *Giesekus* (MG) basado en teoría cinética para soluciones diluídas, el modelo diferencial de *Phan-Thien y Tanner* (MPTT) basado en teoría de redes, y el modelo integral de *Wagner* (MW) basado en teoría de redes. Los coeficientes específicos de los distintos modelos se determinaron por ajuste de sus predicciones a los datos de las funciones viscométricas en flujo de corte en estado estacionario (ampliadas con los datos dinámicos mediante las reglas de *Cox-Merz* y de *Laun*).

El MWM permite reproducir con bastante exactitud las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ ya que se usó un modelo de gran flexibilidad para su ajuste, el modelo de Carreau. Sin embargo, las predicciones de $\Psi_1(\dot{\gamma})$ del MWM sólo resultan cualitativamente correctas y la descripción que hace de los flujos de corte transitorios es muy pobre ya que sólo puede predecir variaciones monotónicas de las funciones materiales con el tiempo. Este defecto del MWM enfatiza la importancia de la existencia de términos no-lineales en $\underline{\tau}$ y/o $\underline{\dot{\gamma}}$ para lograr captar, al menos cualitativamente, las complejas variaciones que sufren las tensiones durante el reacomodamiento de las conformaciones moleculares que ocurren en los flujos transitorios. La viscoelasticidad de los materiales macromoleculares da lugar a efectos no-lineales en los parámetros viscosos que, indefectiblemente, están acompañados de efectos elásticos. Consecuentemente, el MWM tiene un uso muy limitado, a pesar de su sencillez, que se restringe a análisis exploratorios en flujos dominados por efectos viscosos.

Los PBs lineales y en estrella, a pesar de presentar comportamientos muy diferentes de sus módulos dinámicos, presentan funciones viscométricas que, al ser ajustadas con los tres modelos reológicos no-lineales provenientes de distintas teorías moleculares, dan lugar a coeficientes específicos en los modelos que son prácticamente invariantes con la arquitectura molecular y con el peso molecular, al menos en el rango de pesos moleculares cubierto en este estudio. El ‘factor de movilidad’ α del MG está asociado a movimientos Brownianos anisotrópicos, la ‘constante de deslizamiento’ ξ del MPTT está relacionada al movimiento ‘no-afín’ de los puntos de entrelazamiento de la red polimérica respecto del continuo, y el coeficiente β del MW está asociado a la ruptura de entrelazamientos de la red polimérica en función de la deformación aplicada. La independencia que se aprecia en los valores de todos estos coeficientes con el peso molecular y la arquitectura molecular indicaría que la estructura segmental (de relativo corto alcance y, por lo tanto, tiempos de relajación relativamente chicos) es muy similar

en todos los materiales (lo que está reforzado por el hecho que todos los polímeros presentan el mismo peso molecular entre entrelazamientos) y que la dinámica de las moléculas en estrella no está afectada por el único punto de entrecruzamiento cuando son sometidas a flujo de corte con deformaciones relativamente grandes (en el rango no-lineal), en las que los procesos de relajación dominantes son precisamente los de estructuras de relativo corto alcance. Este mismo resultado es predicho por teorías de reptación modernas que muestran que el flujo modifica la relajación del polímero de manera que la liberación de entrelazamientos por movimiento relativo de las cadenas de polímero (por retracción rápida respecto del movimiento afín con el flujo) juega un papel importante, y cuando este mecanismo domina (cuando las cadenas sufren deformación y alineación por flujo), el comportamiento pasa a ser independiente de la forma de la molécula (lineal o ramificada) (Tezel *et al.*, 2005, 2009).

Claramente, un trabajo pendiente que se desprende de estos resultados es la caracterización viscoelástica lineal y no lineal de arquitecturas moleculares más complejas, como moléculas tipo *H*, *pom-poms* y/o peines. Los resultados de la literatura indican que estos materiales se diferencian de los polímeros lineales con un comportamiento *shear thinning* más pronunciado, y con un comportamiento en flujos extensionales (no cubiertos en este trabajo) donde, a diferencia de los materiales lineales y de los que poseen estructuras de pocas ramas como las de este estudio, muestran *elongational thickening* o *strain hardening* (Lohse *et al.*, 2002). Sería interesante entonces conocer cómo varían los coeficientes de los modelos seleccionados para polímeros con una estructura molecular de mayor número de ramificaciones, cuya estructura de corto alcance (peso molecular entre entrelazamientos, por ejemplo) difiere de la de los polímeros estudiados en esta tesis.

Dentro de los flujos considerados en esta tesis, las predicciones de los modelos sólo muestran diferencias más apreciables en los flujos de corte transitorios. En este sentido, el MPTT es el único que predice oscilaciones después del sobrepico inicial de $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$, aunque de mayor magnitud que las observadas experimentalmente, mientras que el MG es el que predice curvas de viscosidad transitoria que más frecuentemente se aproximan a los resultados experimentales, y es el único que predice que la deformación a la cual ocurre el sobrepico en estas curvas no es constante sino que aumenta potencialmente con la velocidad de deformación (coincidiendo con la evidencia experimental). El MW es el que más subestima la deformación a la cual el flujo comienza a afectar las conformaciones de las moléculas, alejando $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ de la envolvente lineal, y es el que más sobreestima la deformación a la cual ocurre la tensión máxima

(sobre todo en los PBEs, donde ambos parámetros se pudieron medir con más precisión).

En cuanto al proceso de relajación, el MPTT es el que predice el menor alejamiento de $G(\gamma_0, t)$ respecto del módulo de relajación lineal mientras que el MW es el que, en general, señala el mayor alejamiento. Los tres modelos coinciden con los resultados experimentales en cuanto al rango de deformaciones en las que el módulo de relajación medido es parte de la envolvente lineal o no, y coinciden en que el alejamiento de las curvas de $G(\gamma_0, t)$ respecto de las de $G(t)$ en el rango de deformaciones cubierto es pequeño. Sin embargo, por este mismo motivo, y dada la rápida relajación de los polímeros considerados, no se puede concluir cuál de los tres modelos no-lineales se acerca más al comportamiento experimental de relajación.

Entre los tres modelos provenientes de teoría moleculares que se han considerado, el MPTT y el MW provienen de teoría de redes y poseen coeficientes que modelan los efectos que el flujo podría tener sobre los puntos de entrelazamientos, mientras que el MG proviene del modelado de moléculas individuales con un coeficiente no-lineal que contempla el movimiento anisotrópico de estas moléculas debido a la presencia del 'entorno'. En función de los resultados obtenidos en esta tesis, se podría concluir que la 'física' detrás de este último modelo es la que mejor representa la situación de flujo de los polímeros analizados dentro del rango de flujo cubierto y en el rango de pesos moleculares considerado.

Una manera de discriminar la bondad del ajuste y predicciones de las ecuaciones constitutivas se podría basar en estudiar del comportamiento reológico de los polímeros modelo en flujos extensionales, como elongación uniaxial, planar o biaxial, ya que comportamientos similares en flujos de corte podrían ir acompañados de predicciones muy diferentes en flujos libres de corte (Quinzani *et al.*, 1990). Esto es más evidente en el MPTT, ya que uno de sus parámetros, ϵ , se determina únicamente a partir del ajuste a medidas de viscosidad extensional, independientemente de las predicciones de corte. Los parámetros de ajuste de las ecuaciones constitutivas de este estudio no difieren sustancialmente para polímeros lineales y estrellas, indicando que la respuesta no-lineal de ambos tipos de materiales en flujos de corte es esencialmente la misma, en concordancia con los trabajos basados en PSs lineales y en estrella de Osaki y colaboradores (1990) y en PIs en estrella de Fetters y colaboradores (1993). Se propone el estudio de estas mismas arquitecturas en flujos extensionales, realizando una evaluación del comportamiento de cada uno de los modelos aquí usados en este tipo de flujo. Es de esperar que los PBLs y PBEs se comporten también en este caso de manera similar, reafirmando que el comportamiento no-lineal no está influenciado por el único punto de entrecruzamiento en el

centro de las estrellas.

En los dos últimos capítulos de este trabajo se presentaron los resultados del estudio de la **hidrogenación parcial del PB**, el cual se inició pensando que se podrían generar mezclas de polietileno-polibutadieno, no considerados hasta ese momento en la literatura. Los resultados de este estudio demostraron que el proceso de hidrogenación del PB con bajo contenido de vinilos se produce de tal forma que, durante la primera etapa de adsorción de una molécula en la superficie del catalizador se hidrogenan aproximadamente un 89% de sus dobles enlaces. En consecuencia, para hidrogenaciones parciales menores al 89%, el polímero resultante es una mezcla formada por PB sin reaccionar y un material hidrogenado en aproximadamente un 89%. Para tiempos de reacción más extensos y con la suficiente cantidad de catalizador, la reacción continúa hasta la saturación completa de los dobles enlaces produciéndose un copolímero de etileno-buteno, con una composición de 1-buteno que depende de la concentración inicial de enlaces vinilo, como se ha reportado en la literatura (Carella *et al.*, 1984). Los resultados obtenidos no muestran dependencia con el solvente (ciclohexano o heptano) o el catalizador (Pd sobre CaCO_3 o BaSO_4) usados en el proceso de hidrogenación.

Las mezclas obtenidas a conversiones globales menores a aproximadamente 89% resultaron inmiscibles. Los resultados del análisis térmico por calorimetría diferencial por barrido confirman este hecho, ya que los materiales presentan propiedades como temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea constantes que no dependen del grado de hidrogenación (hasta el 89% de hidrogenación global), y el calor de fusión se incrementa linealmente con la composición de la mezcla desde 0 al 89%. La ulterior hidrogenación del material 89% hidrogenado (PHPB89) produce un cambio en la estructura molecular incrementando moderadamente la temperatura de fusión y aumentando el calor de fusión del material resultante. La inmiscibilidad de los componentes de los materiales parcialmente hidrogenados (PHPB) quedó reforzada por las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de SEM de muestras tratadas con hexano (para disolver el PB) muestran que estos polímeros están formados por materiales que son inmiscibles en el estado fundido analizado (estado en las que fueron “congeladas” las morfologías de fase). Los componentes de las mezclas forman distintos tipos de fases según las concentraciones, desde continua en la fase no hidrogenada, pasando por co-continuas a bajos grados de hidrogenación, hasta una fase continua de material altamente hidrogenado, con inclusiones de PB, para altos grados de hidrogenación.

El estudio reológico de estos materiales muestra el efecto dramático que tiene la morfolo-

gía en el comportamiento dinámico de sistemas poliméricos con multi-fases. Las mezclas mostraron un comportamiento termo-reológicamente complejo debido a las distintas dependencias con la temperatura de los componentes de la mezcla, así como a la presencia de la interfase. Los módulos dinámicos de los materiales presentan el clásico comportamiento de mezclas inmiscibles, con un aumento marcado del módulo elástico a bajas frecuencias (relativo al de los componentes y a las predicciones de una regla de mezclado logarítmica) y un efecto menor en el módulo viscoso. Esto se debe a la presencia de la interfase, cuya deformación es un proceso relativamente lento, por lo que su deformación da lugar a un proceso de relajación que contribuye sobre todo a bajas frecuencias.

El ajuste de los datos dinámicos de los PHPBs con el MM de multi-modos muestra que la región terminal de los polímeros homogéneos modelo se puede modelar usando un sólo tiempo de relajación, mientras que las mezclas poseen tres procesos de relajación dominantes, dos con tiempos de relajación cortos (que corresponden a la relajación de los componentes en la mezcla), y uno con un tiempo de relajación mucho más grande que se puede asociar al proceso de relajación de la interfase.

Los propiedades reológicas de los productos de la hidrogenación del PB también se mostraron independientes de la naturaleza del solvente y del catalizador usado en la hidrogenación.

El PB es un material con un número muy grande de aplicaciones industriales (International Institute of Synthetic Rubber Producers: <http://www.iisrp.com/WebPolymers/01FinalPolybutadieneVer2.pdf>), y dependiendo de la cantidad relativa y del orden de los isómeros con los que fue sintetizado, da lugar a distintos tipos de productos. El PB de alto *cis* es un material que cristaliza al ser estirado, lo que le confiere alta resistencia a la elongación, y posee además muy buena resiliencia. El PB de alto *trans* es un material semicristalino, con temperaturas de fusión que pueden llegar al rango de 140 a 170°C, que no ha encontrado un campo grande de aplicaciones por su dificultad para ser procesado. El PB obtenido aniómicamente, como los sintetizados en este estudio, son esencialmente materiales atácticos. Pueden presentar desde 4 al 99% de enlaces 1,2-*vinilo*, que determinan la temperatura de transición vítrea, ya que estas adiciones rigidizan la cadena molecular. Además, estos dobles enlaces pendientes son más lábiles, lo que los hacen térmicamente menos estables y con mayor tendencia al “curado”. Al año 2000, el consumo mundial de PB era de 2,000,000 toneladas, de las cuales el 70% se usa en la confección de cubiertas de autos, tanto en bandas rodantes como en paredes laterales. El uso de PB vulcani-

zado es óptimo por su gran resistencia a la abrasión, pero se da a menudo en mezclas con SBR (gomas de estireno-butadieno) y caucho natural, para mejorar la tracción. Otra aplicación importante es la de modificador de impacto del PS y del ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), consumiéndose alrededor del 25% del PB producido en esta aplicación. Típicamente, se agrega butadieno en los reactores de polimerización a una dosis del 7%. Unas 20,000 toneladas de PB con alto contenido de enlaces *cis* se usan para la confección de núcleos de pelotas de golf, principalmente por su excelente resiliencia.

En los trabajos de Cho (1999, 2000), se da cuenta de la producción industrial de mezclas de PB (alto *cis*) con pequeñas cantidades de PB sindiotáctico por parte de la empresa UBE (<http://northamerica.ube.com/page.php?pageid=87>). El PB sindiotáctico es un PB mayormente compuesto por unidades vinilo, que a diferencia del PB vinílico atáctico obtenido por polimerización aniónica, puede ser sintetizado variando su estereoregularidad, de manera de controlar la cristalinidad y consecuentemente su temperatura de fusión, desde 70 a 220°C (Salamone, 1996). El uso de PB vinílicos sindiotácticos en mezclas con PB de alto *cis* mejora las propiedades del elastómero con mayores módulos, mejor estabilidad dimensional y procesabilidad (Cho, 1999). Una de las alternativas exploradas en estos trabajos de Cho son mezclas de PB *cis* con PEDBL obtenidos por hidrogenación de PB con distinto contenido de enlaces vinilo. La mezcla de PB *cis* con el PEDBL de mayor contenido de vinilo inicial (30%) muestran un aumento importante de la resistencia en la fluencia y en la rotura a contenido de PE por encima del 50%. Este comportamiento, según su autor, hace que esta mezcla sea una candidata para ser un producto comercial.

Como ya se comentó, la hidrogenación parcial del PB sintetizado en esta tesis da como resultado una mezcla de PB sin hidrogenar con PB altamente hidrogenado (del orden del 90% de sus enlaces saturados), pero esto podría variar según el tipo de PB original. Uno de los trabajos futuros que se propone es, precisamente, ampliar el estudio del proceso de hidrogenación del PB incluyendo otros tipos de PBs, e incluso analizando PHPBs más del 90% hidrogenados (como para dilucidar cómo se realizan la hidrogenación en las etapas posteriores a la primera desorción de las moléculas de la superficie del catalizador. Otro trabajo pendiente es la caracterización de la naturaleza de los enlaces insaturados del HHPB por RMN C^{13} , de manera de determinar si se encuentran en estructura de bloque o al azar, contribuyendo así a dilucidar el mecanismo de hidrogenación inicialmente propuesto por Rosedale y Bates (1988).

Las mezclas de PB y HHPB podrían resultar interesantes desde el punto de vista de sus

propiedades. Así como el trabajo de Cho (1999) estableció que una de las mezclas de PB alto *cis* con PE obtenido de la hidrogenación de PB mejora las propiedades del PB original, la hidrogenación parcial de un determinado PB (a seleccionar) podría resultar en una mezcla de propiedades mejoradas. Esto teniendo en cuenta, además, que las moléculas altamente hidrogenadas conservan parte de su estructura original olefínica, lo que podría ayudar a la compatibilidad entre los componentes de la mezcla. Otro aspecto importante es que los materiales podrían ser obtenidos directamente a partir del proceso de hidrogenación parcial, y no a través de dos procesos secuenciales como en el trabajo de Cho (1999), en el que se mezclan dos especies, una de ellas previamente hidrogenada. Los aspectos clave a considerar serán las propiedades de las mezclas, que dependerán de la miscibilidad de las fases, el tamaño y cantidad de la fase dispersa (que dependerá del grado de hidrogenación), la compatibilidad entre los polímeros y la relación de viscosidades entre ambas fases. Cabe mencionar que esta última variable no puede ser manipulada, ya que los pesos moleculares de los componentes (el no hidrogenado y el altamente hidrogenado) serán prácticamente los mismos, y la relación de viscosidades sólo dependerá de la naturaleza química de las especies involucradas.

Referencias

- Carella, J.M.; Graessley, W.W.; Fetters, L.J. *Macromolecules*, **17**, 2775 (1984).
- Cho, U-R. *Korea Polym. J.*, **7**, 196 (1999).
- Cho, U-R. *Korea Polym. J.*, **8**, 66 (2000).
- Fetters, L.J.; Kiss A.D.; Pearson, D.S.; Quack, G.F.; Vitus F.J. *Macromolecules*, **26**, 647 (1993).
- Graessley W.W.; Roovers, J. *Macromolecules*, **12**, 959 (1979).
- Lohse, D.J.; Milner, S.T.; Fetters, L.J.; Xenidou, M.; Hadjichristidis, N.; Mendelson, R.A.; García-Franco, C.A.; Lyon, M.K. *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002).
- Menezes, E.V.; Graessley, W.W. *Rheol. Acta.*, **19**, 38 (1980).
- Menezes, E.V.; Graessley, W.W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1817 (1982).
- Pearson, D.S.; Helfand E. *Symp. Faraday Soc.*, **18**, 189 (1983).
- Quinzani, L.M.; McKinley, G.H.; Brown, R.A.; Armstrong, R.C. *J. Rheol.*, **34**, 705 (1990).
- Osaki, K.; Takatori, E.; Kurata, M.; Watanabe, H.; Yoshida, H.; Kotaka, T. *Macromolecules*, **23**, 4392 (1990).
- Página web: Polybutadiene - International Institute of Synthetic Rubber Producers
<http://www.iisrp.com/WebPolymers/01FinalPolybutadieneVer2.pdf>
- Página web: empresa UBE (<http://northamerica.ube.com/page.php?pageid=87>)
- Roovers, J. *Polymer*, **26**, 1091 (1985).
- Rosedale, J.H.; Bates, F.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3542 (1988).
- Salamone, J.C. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 8 (CRC Press, 1996).
- Tezel, A.K.; Leal, L.G.; McLeish, T.C.B. *Macromolecules*, **38**, 1451 (2005).
- Tezel, A.K.; Oberhauser, J.P.; Graham, R.S.; Jagannathan, K.; McLeish, T.C.B.; Leal, L.G. *J. Rheol.*, **53**, 1193 (2009).

Anexo

Reómetros

La caracterización reológica se realizó en dos reómetros rotacionales de *Rheometrics Inc.*, el “Espectrómetro Mecánico RMS-605” y el “Analizador Dinámico RDA-II” que permiten generar flujos de corte en estado estacionario y transitorios. Ambos equipos admiten el uso de geometrías de “cono y plato” y “platos paralelos” y poseen motores conectados a una de las piezas de las geometrías (permitiendo el control de su posición y velocidad de giro) y transductores de fuerza conectados a la otra pieza. El RMS-605 posee transductores de torque y fuerza normal mientras que el RDA-II sólo posee transductor de torque. Ambos equipos constan de cámaras de termostatación por convección forzada, en la que pueden usar aire o gases inertes.

A continuación se describen las principales características de cada uno de los reómetros, así como el sistema de adquisición de datos ensamblado en el RMS-605 para la caracterización en flujos transitorios.

A. Reómetro RDA-II

Este equipo consta de un módulo de ensayos, módulos de control y acondicionamiento de señales electrónicas, y una computadora personal. La deformación se aplica a la muestra mediante el movimiento de la pieza inferior de la geometría, la cual está conectada al motor (ver Fig. A.1). El torque generado por la muestra sobre la pieza superior de la geometría es medido por un transductor del tipo

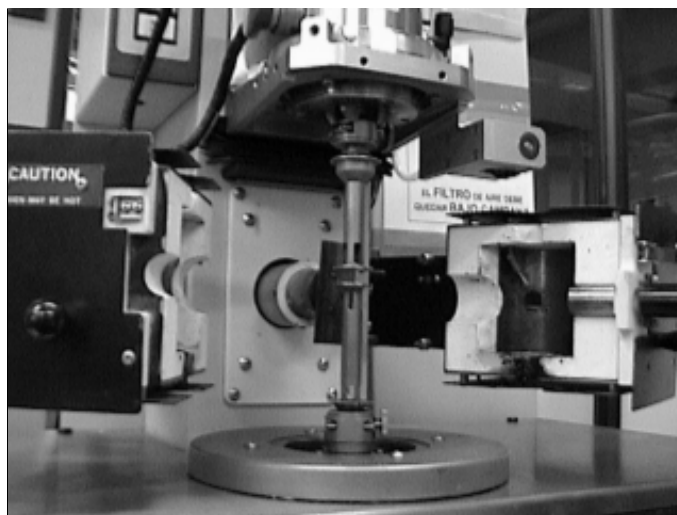


Figura A.1 - Vista parcial del reómetro RDA-II mostrando la cámara de termostatación y la geometría de platos paralelos conectada al sensor de torque (plato superior) y al motor (plato inferior).

'force rebalance'. Las condiciones de la atmósfera alrededor de la muestra se determinan en la cámara del horno de convección forzada (ver Figura).

Las características principales del sistema son:

Motor

Frecuencia	10^{-3} a 500 rad/s
Velocidad	10^{-3} a 100 rad/s
Resol. posición	0.05 mrad

Transductor

Torque	± 2000 g·cm
--------	-----------------

Cámara termostatazada (por convección forzada)

Temperatura	-150 to 600 °C
Atmósfera	aire o nitrógeno

Geometrías

Platos de 25 y 50 mm de diámetro
Conos de 25 y 50 mm de diámetro y 0.04 y 0.1 rad

El RDA-II se usó en esta tesis para realizar:

- *Barridos dinámicos de deformaciones* (se especifica la frecuencia ω y se barre un rango de amplitudes γ_0 de deformaciones sinusoidales. Para cada onda de deformación sinusoidal, el sistema registra la onda de torque y mide el torque máximo y el ángulo de desfase entre las ondas de deformación y torque)

Se calcula G' y G'' en función de γ_0 para una dada ω

- *Barridos dinámicos de frecuencias* (se barre un rango de frecuencias ω de deformaciones sinusoidales de amplitud γ_0 constante. Para cada frecuencia, el sistema registra la onda de torque y mide el torque máximo y el ángulo de desfase entre las ondas de deformación y torque)

Se calcula G' y G'' en función de ω para un dado γ_0

- *Barridos de velocidades de deformación* (se especifica el rango de velocidades de rotación del motor y su dirección (CW y/o CCW), y para cada velocidad el sistema mide el torque promediando durante un rango de tiempo especificado)

Se calcula $\eta(\dot{\gamma})$ en función de $\dot{\gamma}$

- *Ensayos transitorios de deformación súbita* (se especifica una velocidad, dirección y tiempo (Δt) de giro del motor y el sistema registra el torque en función del tiempo)

Se calcula $G(\gamma_0, t)$ en función de t para un dado $\gamma_0 = \dot{\gamma}_0 \Delta t$

B. Reómetro RMS-605

Este equipo consta de un módulo de ensayos, módulos de control y acondicionamiento de las señales electrónicas, y una terminal de ingreso de datos (ver Fig. A.2). Durante el desarrollo de esta tesis, esta terminal fue reemplazada por una computadora personal con una tarjeta de adquisición de datos que se describe en la Sección C. El principio de funcionamiento de este equipo es similar al anterior: el sistema controla la deformación y velocidad de deformación aplicada a una muestra en flujos de corte en estado estacionario y transitorios y mide el torque y la fuerza normal que las muestras generan en la geometría de caracterización (ver Fig. A.2). En este caso es la pieza superior de la geometría la que está conectada al motor mientras que la inferior está conectada a los transductores. Las condiciones de la atmósfera alrededor de la muestra se determinan en la cámara del horno de convección forzada.



Figura A.2 - Vista general del reómetro RMS-605 en la que se observa el módulo de ensayos con cámara de termostatación (centro), módulo de control (derecha) y vaso Dewar con controlador de flujo (izquierda).

Las características principales del RMS-605 son:

Motor

Frecuencia	10^{-2} to 100 rad/s
Velocidad	10^{-3} to 100 rad/s
Resol. posición	<0.1%
Resol. amplitud onda	0.025%

Transductor

Torque	± 10000 g·cm
Fuerza normal	± 2000 g

Cámara termostatazada (por convección forzada)

Temperatura	-150 to 400 °C
Atmósfera	aire o nitrógeno

Geometrías

Platos de 25 y 50 mm de diámetro
Conos de 25 y 50 mm de diámetro y 0.04 y 0.1 rad

El RMS-605 se usó para realizar:

- *Barridos de velocidades de deformación* (se especifica el rango de velocidades de rotación del motor y su dirección (CW y/o CCW). Para cada velocidad se mide y registra el torque y la fuerza normal en función del tiempo calculando el valor de torque una vez alcanzado el estado estacionario)

Se calcula $\eta(\dot{\gamma})$ y $\Psi_1(\dot{\gamma})$ en función de $\dot{\gamma}$

- *Ensayo transitorio a velocidad constante* (se especifica una velocidad y dirección de giro del motor y se mide y registra el torque y la fuerza normal en función del tiempo)

Se calcula $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ y $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t)$ en función de t para un dado $\dot{\gamma}_0$

- *Ensayo transitorio de deformación súbita* (se especifica una velocidad, dirección y tiempo (Δt) de giro del motor y se mide y registra el torque y la fuerza normal en función del tiempo)

Se calcula $G(\gamma_0, t)$ y $G_{\Psi_1}(\gamma_0, t)$ en función de t para un dado $\gamma_0 = \dot{\gamma}_0 \Delta t$

Estos ensayos transitorios se realizaron controlando el equipo y midiendo las fuerzas desde una computadora personal mediante un programa desarrollado (ver Sección siguiente). Esto se hizo para poder adquirir datos con más precisión a tiempos muy pequeños.

C. Adquisición de datos en Reómetro RMS-605

Las tres señales analógicas, no-procesadas, de posición de la pieza inferior de la geometría y de torque y fuerza normal, extraídas tal tablero del módulo de acondicionamiento de señales, fueron conectadas a los canales A/D de una tarjeta de adquisición de datos de alta precisión colocada en una computadora personal. La tarjeta de adquisición de datos utilizada es una tarjeta de funciones múltiples para PC de *Scientific Solutions* (modelo *Labmaster DMA*). Entre otras funciones, esta tarjeta permite transformar señales analógicas en digitales y viceversa. Para ello dispone de 16 canales de lectura de señales analógicas individuales (u 8 diferenciales) con un voltaje máximo de 10 V. La tarjeta admite, además, la selección de una ganancia desde el software que permite la lectura más precisa de señales de bajo voltaje. Las ganancias seleccionables desde el software valen 10, 100 y 500, lo que permite manejar señales en el rango de 1 V, 100 mV y 20 mV, respectivamente. Otras ganancias se pueden elegir colocando capacitores de distintos valores en el hardware de la tarjeta. La frecuencia de muestreo que posee la tarjeta es de 160 kHz y la resolución de 12 bits. De todas maneras, esta velocidad de muestreo sólo muestra la capacidad de la tarjeta. Para calcular la velocidad real de muestreo

debe contemplarse el tiempo que insume el manejo de cada dato (esto es, leerlo, operar con él y almacenarlo). La velocidad real de muestreo, para las operaciones realizadas en este trabajo, resulta del orden de 1 kHz, esto es, mil mediciones por segundo.

La operación de la tarjeta se realiza desde programas que se escriben en lenguaje BASIC usando una serie de subrutinas provistas por el fabricante. El canal "0" registra la señal de la posición de la pieza inferior de la geometría y los canales "1" y "2" registran las del torque y la fuerza normal respectivamente. A continuación se muestran dos de los programas escritos para la adquisición de datos, el **TimTorG1**, usado para calcular $\eta^+(\dot{\gamma}_0, t)$ y $\Psi_1^+(\dot{\gamma}_0, t)$ en ensayos de inserción de flujo de corte y el **TimTorSR** usado para calcular $G(\gamma_0, t)$ y $G_{\Psi_1}(\gamma_0, t)$ en ensayos de desplazamiento súbito.

```

REM TimTorG1
REM This program will sample the torque and normal force at set
REM time intervals.
REM The time of sampling, and the output file are specified by
REM the user
REM The settings of the signal conditioners must be entered.
REM Full scale outputs are assumed to be ten volts.
REM
DEFINT I "Todas las variables que comienzan con I son enteras
DIM RATIO(2, 1), AVOLT(1500, 2), TT(1500)
DIM DT(200, 2), B(3), D(200), A(200), V(200), C(200), X(200)
COMMON FILE0$, CONTROL$
RATIO(0, 0) = 204.8
RATIO(1, 0) = 204.8
RATIO(2, 0) = 204.8
RATIO(0, 1) = 0!
RATIO(1, 1) = 0!
RATIO(2, 1) = 0!
GAINPOS = .0471813: GAINTOR = 10: GAINNOR = 10: FULL-
POS = .471813: IGEO = 1!
ISUM = 2: ISKIP = -1: RAD = 1.25: ANGLE = .1: GAP = 2!: TRA
= 2!: IFORM = 2!
CLS
LOCATE 3, 1
1685 INPUT " Esta la muestra cargada? : Y - yes or N - no ";
RESP$
PRINT
IF (RESP$ = "y" OR RESP$ = "Y") THEN ILOAD = 1: GOTO 1710
IF (RESP$ = "n" OR RESP$ = "N") THEN ILOAD = -1: GOTO
1710
PRINT " Que?": PRINT : GOTO 1685
1710 INPUT " Ingrese la descripcion del material : "; T$
PRINT
INPUT " El Transductor es el T-10,000. Desea modificarlo? (Y): ";
RES$
IF (RES$ = "y" OR RES$ = "Y") THEN GOTO 1720
TRA = 2
GOTO 1740
PRINT
1720 INPUT " Transductor T-100 (1) T-10000(2)", TRA
1740 PRINT
PRINT " Ingrese nombres para los archivos de datos (#####) --"
PRINT " Todos los archivos se graban por defecto en C:: por lo tanto
la extension "
INPUT " se ignora pero un direccionamiento es aceptado : "; FILE0$
FILE$ = FILE0$
IPOS1 = INSTR(1, FILE$, ".:")
IPOS2 = INSTR(1, FILE$, ".")
IF (IPOS2 > 0) THEN FILE$ = MID$(FILE$, 1, IPOS2 - 1)
IF (IPOS1 = 0) THEN FILE$ = "c:" + FILE$
PRINT
INPUT " Enter Shear Rate [1/sec] CW(+) CWW(-): "; SE1
PRINT
CCWW = SGN(SE1)
IF (TRA = 2) THEN ARM = 5!
IF (TRA = 1) THEN ARM = 2!
IF (TRA = 2) THEN GAINTOR = CCWW * 1000
IF (TRA = 2) THEN GAINNOR = 200
PRINT
IF (ISKIP > 0) THEN GOTO 2530
2080 INPUT " Geometria? : 1 - Cono y Plato o 2 - Platos Parale-
los "; IGEO
PRINT : IF (IGEO < 1) OR (IGEO > 2) THEN PRINT " Que?":
PRINT : GOTO 2080
INPUT " Radio de la Geometria = 1.25 cm. Desea modificarlo? (Y)",
YY$
IF (YY$ = "y" OR YY$ = "Y") THEN GOTO 2100
GOTO 2110
2100 INPUT " Radio de la Geometria (cm) "; RAD
2110 PRINT
IFORM = 1
2530 INPUT " Tiempo total de la corrida (segundos) "; ISEC
PRINT
INPUT " Numero de puntos a promediar (30 - 60 es tipico) "; ISUM
PRINT
PRINT
CLS : LOCATE 5, 1
PRINT
ADDRESS = 1808 ' = 0710 hex

```

```

IADD4 = ADDRESS + 4 'calculate all the board addresses required
IADD5 = ADDRESS + 5 'in this program
IADD6 = ADDRESS + 6
IADD7 = ADDRESS + 7
IJUNK = INP(IADD6) 'reset done flip flop by reading high byte
OUT IADD4, 128 'load enable and gain = 1
IF (ISKIP > 0) THEN GOTO 11100
IF (ILOAD > 0) THEN GOTO 11100
GOSUB 10000'permite calibrar el cero del torque.
GOSUB 15000'permite calibrar el cero de fuerza normal.
GOSUB 10500'calibracion del torque.
GOSUB 16000 'Calibrate the Normal Force.
GOTO 11100
10000 CLS : LOCATE 5, 1
PRINT " El cero de Torque (gm.cm) es : "
PRINT " "
PRINT " ponga a cero el Torque usando las perillas de balance."
PRINT " "
PRINT " Cuando el valor del cero sea aceptable, oprima cualquier
tecla para continuar."
10200 ZEROTOR = 0!
ICHAN = 2
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
10280 IF INP(IADD4) < 128 THEN 10280
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF IHI > 7 THEN RESULT = RESULT - 4096
RESULT = RESULT / 204.8
ZEROTOR = RESULT + ZEROTOR
NEXT I
ZEROTOR = ZEROTOR * GAINTOR / 500!
RATIO(2, 1) = ZEROTOR
LOCATE 5, 45: PRINT " "
LOCATE 5, 45: PRINT ZEROTOR
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 10200
RETURN
10500 CLS
LOCATE 5, 1
INPUT " What weight is on the torque arm (grams) : ", WEIGHT
TRUVAL = WEIGHT * ARM
CLS
LOCATE 5, 1
PRINT " Torque is (gm.cm) :instead of ", TRUVAL
PRINT
PRINT " Adjust SPAN for torque until agreement is acceptable."
PRINT
PRINT " Strike any key when adjustment is complete."
10720 ICHAN = 2
SUM = 0!
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
10820 IF INP(IADD4) < 128 THEN 10820
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF IHI > 7 THEN RESULT = RESULT - 4096!
RESULT = RESULT / 204.8
SUM = SUM + RESULT
NEXT I
CALTOR = SUM * GAINTOR / 500! - ZEROTOR

LOCATE 5, 24: PRINT " "
LOCATE 5, 24: PRINT CALTOR
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 10720
RETURN
11100 GOSUB 23000 'permite calibrar el cero de la posicion.
CLS : PRINT
PRINT " Oprima cualquier tecla cuando la muestra este cargada."
11160 C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 11160
PRINT : IF (IGEO = 2) THEN INPUT " Ingrese el Gap en CM ";
GAP
GOSUB 10000 'Zero the Torque.
GOSUB 15000 'Zero the Normal Force.
CLS : LOCATE 5, 1
PRINT
PRINT " Strike any key when ready for data to be taken."
PRINT
PRINT " Data taking can be terminated by striking a key."
PRINT
11340 C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 11340
PRINT
PRINT " DATA TAKING BEGINS."
T11 = TIMER
C$ = INKEY$
I = 1
T0 = TIMER
11800 TT(I) = TIMER - T0
IF TT(I) > ISEC THEN GOTO 12500
OUT IADD4, 128 'disable exter.conv.&auto-incr. & gain = 1
FOR ICHAN = 0 TO 2
FOR ILOOP = 1 TO ISUM
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
12040 IF (INP(IADD4) < 128) THEN GOTO 12040
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF IHI > 7 THEN RESULT = RESULT - 4096!
AVOLT(I, ICHAN) = AVOLT(I, ICHAN) + RESULT
NEXT ILOOP
NEXT ICHAN
C$ = INKEY$: IF C$ <> "" THEN GOTO 12500
12400 I = I + 1
GOTO 11800
12500 ICOUNT = I
T22 = TIMER
PRINT
PRINT " Data Taking Completed.": PRINT
CONPOS = 1!
DELTAT = T22 - T11
PRINT " Run Time (sec) : "; DELTAT
PRINT " Approx. Space (sec) : "; DELTAT / ICOUNT
CONVIS = 1!
CONPSI = 1!
PRVOLT1 = 0
PRVOLT2 = 0
IF (IGEO = 1) THEN A1 = SE1 * ANGLE
IF (IGEO = 2) THEN A1 = SE1 * GAP / RAD
IF (IGEO = 1) THEN shear = ABS(A1) / ANGLE
IF (IGEO = 2) THEN shear = ABS(A1) * RAD / GAP
IF (IGEO = 1) THEN CONPSI = 2! * 98.07 / 3.14159 / RAD ^ 2 /
shear ^ 2
IF (IGEO = 1) THEN CONVIS = 3! * 98.07 / 2! / 3.14159 / RAD ^
3 / shear
IF (IGEO = 2) THEN CONPSI = 4! * 98.07 / 3.14159 / RAD ^ 2 /

```

```

shear ^ 2
IF (IGEO = 2) THEN CONVIS = 2! * 98.07 / 3.14159 / RAD ^ 3 /
shear
CONTIM = 1!
IF CCWW = -1 THEN CW$ = "CCW"
IF CCWW = 1 THEN CW$ = "CW"
FILE4$ = FILE$ + ".dat"
OPEN FILE4$ FOR OUTPUT AS #4
PRINT #4, : PRINT #4, " "; TS: PRINT #4, " "; FILE$: PRINT #4,
PRINT #4, : PRINT #4, " Time(s) Torque(gr.cm) Normal-F.(gr)
ETA(Pa.s) Phi1(Pa.S^2) Pos(rad)": PRINT #4,
FOR I = 2 TO ICOUNT
VOLT0 = AVOLT(I, 0) * CONPOS - POSZERO
VOLT1 = AVOLT(I, 2) / CSNG(ISUM) * GAINTOR / RATIO(2, 0)
VOLT1 = VOLT1 - RATIO(2, 1)
VOLT2 = AVOLT(I, 1) / CSNG(ISUM) * GAINNOR / RATIO(1, 0)
VOLT2 = VOLT2 - RATIO(1, 1)
PRVOLT1 = PRVOLT1 + VOLT1
PRVOLT2 = PRVOLT2 + VOLT2
PRINT #4, USING "+#.###^####"; TT(I); VOLT1; VOLT2; VOLT1
* CONVIS; VOLT2 * CONPSI; VOLT0
NEXT I
PRVOLT1 = PRVOLT1 / (ICOUNT - 1)
PRVOLT2 = PRVOLT2 / (ICOUNT - 1)
PRINT , " ETA PROM ="; PRVOLT1; "NF PROM ="; PRVOLT2
PRINT #4, "ETA-PROM="; PRVOLT1; "NF-PROM="; PRVOLT2
PRINT " Data Taking Time :"; DELTAT; " (seconds)"
PRINT #4, " Data Taking Time :"; DELTAT; " (seconds)"
PRINT " Actual Shear Rate :"; shear; " (1/sec) "; CW$
PRINT #4, " Actual Shear Rate :"; shear; " (1/sec) "; CW$
PRINT " Approx. Space :"; DELTAT / ICOUNT; " (seconds)"
PRINT #4, " Aprox. Space :"; DELTAT / ICOUNT; " (seconds)"
PRINT " Zero Position :"; POSZERO; " (rad)"
PRINT #4, " Zero Position :"; POSZERO; " (rad)"
PRINT " Zero Normal Force :"; RATIO(1, 1); " (gr)"
PRINT #4, " Zero Normal Force :"; RATIO(1, 1); " (gr)"
PRINT " Zero Torque :"; RATIO(2, 1); " (gr.cm)"
PRINT #4, " Zero Torque :"; RATIO(2, 1); " (gr.cm)"
PRINT #4, : PRINT #4, " "; TS: PRINT #4, " "; FILE$: PRINT #4,
CLOSE
IF (NORMAL > 0) THEN PRINT " NORMAL FORCE Off-Scale
!": PRINT
PRINT " Maximum Normal Force is : "; NHIGH; " (gm-cm)":
PRINT
14470 PRINT " 1 to continue at new shear rate,"
INPUT " 0 to end program "; IEND
IF (IEND = 1) THEN ISKIP = 1: CLS : GOTO 1740
IF (IEND = 0) THEN GOTO 14570
PRINT " What ?": GOTO 14470
14570 IF (IGEO = 2 AND IFORM = 1) THEN CONTROL$ = "di-
rect": CHAIN "ppana"
END
15000 CLS : LOCATE 5, 1
PRINT " The Normal Force Zero (gm) is : "
PRINT " "
PRINT " Zero the Normal Force using the BALANCE knobs."
PRINT " "
PRINT " Once the zero value is acceptable, press any key to conti-
nue."
15200 ZERONOR = 0!
ICHAN = 1
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
15280 IF INP(IADD4) < 128 THEN 15280
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF (IHI > 7) THEN RESULT = RESULT - 4096!
RESULT = RESULT / 204.8
ZERONOR = RESULT + ZERONOR
NEXT I
ZERONOR = ZERONOR * GAINNOR / 500!
RATIO(1, 1) = ZERONOR
LOCATE 5, 45: PRINT " "
LOCATE 5, 45: PRINT ZERONOR
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 15200
RETURN
16000 CLS
LOCATE 5, 1
INPUT " What weight is on the bottom plate (gm) : ", WEIGHT
CLS
LOCATE 5, 1
PRINT " Normal F. is (gm) :instead of ", WEIGHT
PRINT
PRINT " Adjust SPAN for Normal Force until agreement is accepta-
ble."
PRINT
PRINT " Strike any key when adjustment is complete."
16720 ICHAN = 1
SUM = 0!
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
16820 IF INP(IADD4) < 128 THEN 16820
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF (IHI > 7) THEN RESULT = RESULT - 4096!
RESULT = RESULT / 204.8
SUM = SUM + RESULT
NEXT I
CALNOR = SUM * GAINNOR / 500! - ZERONOR
LOCATE 5, 24: PRINT " "
LOCATE 5, 24: PRINT CALNOR
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 16720
RETURN
23000 CLS : LOCATE 5, 1
PRINT " The Position Zero (degrees) is : "
PRINT " "
PRINT " Once the zero value is acceptable, press any key to conti-
nue."
23200 ZEROPOS = 0!
ICHAN = 0
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
23280 IF INP(IADD4) < 128 THEN 23280
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF IHI > 7 THEN RESULT = RESULT - 4096!
RESULT = RESULT / 204.8
ZEROPOS = RESULT + ZEROPOS
NEXT I
ZEROPOS = (ZEROPOS * GAINPOS / 500!) * 57.2956
LOCATE 5, 45: PRINT " "
LOCATE 5, 45: PRINT ZEROPOS

```

```
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 23200
RETURN
```

REM TimTorSR

```
REM This program will sample the torque and normal force at set
time intervals.
REM The time of sampling, and the the output file are all speci-
fied by the user.
REM The settings of the signal conditioners must be entered.
REM Full scale outputs are assumed to be ten volts.
REM Esta versión es para usar en ensayos de Stress-Relaxation
REM
DEFINT I 'Todas las variables que comienzan con I son enteras
DIM RATIO(2, 1), AVOLT(1500, 2), TT(1500)
DIM DT(200, 2), B(3), D(200), A(200), V(200), C(200), X(200)
COMMON FILE0$, CONTROL$
RATIO(0, 0) = 204.8
RATIO(1, 0) = 204.8
RATIO(2, 0) = 204.8
RATIO(0, 1) = 0!
RATIO(1, 1) = 0!
RATIO(2, 1) = 0!
GAINPOS = .0471813: GAINTOR = 10: GAINNOR = 10: FULL-
POS = .471813: IGEO = 1!
ISUM = 2: ISKIP = -1: RAD = 1.25: ANGLE = .1: GAP = 2!: TRA
= 2!: IFORM = 2!
CLS
LOCATE 3, 1
1685 INPUT " Esta la muestra cargada? : Y - yes or N - no ";
RESP$
PRINT
IF (RESP$ = "y" OR RESP$ = "Y") THEN ILOAD = 1: GOTO 1710
IF (RESP$ = "n" OR RESP$ = "N") THEN ILOAD = -1: GOTO
1710
PRINT " Que ?": PRINT : GOTO 1685
1710 INPUT " Ingrese la descripcion del material : "; T$
PRINT
INPUT " El Transductor es el T-10,000. Desea modificarlo? (Y): ";
RES$
IF (RES$ = "y" OR RES$ = "Y") THEN GOTO 1720
TRA = 2
GOTO 1740
PRINT
1720 INPUT " Transductor T-100 (1) T-10000(2)", TRA
1740 PRINT
PRINT " Ingrese nombres para los archivos de datos (#####) --"
PRINT " Todos los archivos se graban por defecto en C:; por lo tanto
la extension "
INPUT " se ignora pero un direccionamiento es aceptado : "; FILE0$
FILE$ = FILE0$
IPOS1 = INSTR(1, FILE$, ".")
IPOS2 = INSTR(1, FILE$, ".")
IF (IPOS2 > 0) THEN FILE$ = MID$(FILE$, 1, IPOS2 - 1)
IF (IPOS1 = 0) THEN FILE$ = "c:" + FILE$
PRINT
INPUT " Enter Shear Strain Rate [Absolute Value - No-%]: "; SE1
PRINT
CCWW = SGN(SE1)
IF (TRA = 2) THEN ARM = 5!
IF (TRA = 1) THEN ARM = 2!
IF (TRA = 2) THEN GAINTOR = CCWW * 1000
IF (TRA = 2) THEN GAINNOR = 200
PRINT
```

```
IF (ISKIP > 0) THEN GOTO 2530
2080 INPUT " Geometria? : 1 - Cono y Plato o 2 - Platos Parale-
los "; IGEO
PRINT : IF (IGEO < 1) OR (IGEO > 2) THEN PRINT " Que ?":
PRINT : GOTO 2080
INPUT " Radio de la Geometria = 1.25 cm. Desea modificarlo? (Y)",
YY$
IF (YY$ = "y" OR YY$ = "Y") THEN GOTO 2100
GOTO 2110
2100 INPUT " Radio de la Geometria (cm) "; RAD
2110 PRINT
IFORM = 1
2530 INPUT " Tiempo total de la corrida (segundos) "; ISEC
PRINT
INPUT " Numero de puntos a promediar (30 - 60 es tipico) "; ISUM
PRINT
PRINT
CLS : LOCATE 5, 1
PRINT
ADDRESS = 1808 ' = 0710 hex
IADD4 = ADDRESS + 4 'calculate all the board addresses required
IADD5 = ADDRESS + 5 'in this program
IADD6 = ADDRESS + 6
IADD7 = ADDRESS + 7
IJUNK = INP(IADD6) 'reset done flip flop by reading high byte
OUT IADD4, 128 'load enable and gain = 1
IF (ISKIP > 0) THEN GOTO 11100
IF (ILOAD > 0) THEN GOTO 11100
GOSUB 10000'permite calibrar el cero del torque.
GOSUB 15000'permite calibrar el cero de fuerza normal.
GOSUB 10500'calibracion del torque.
GOSUB 16000 'Calibrate the Normal Force.
GOTO 11100
10000 CLS : LOCATE 5, 1
PRINT " El cero de Torque (gm.cm) es : "
PRINT " "
PRINT " ponga a cero el Torque usando las perillas de balance."
PRINT " "
PRINT " Cuando el valor del cero sea aceptable, oprima cualquier
tecla para continuar."
10200 ZEROTOR = 0!
ICHAN = 2
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
10280 IF INP(IADD4) < 128 THEN 10280
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF IHI > 7 THEN RESULT = RESULT - 4096
RESULT = RESULT / 204.8
ZEROTOR = RESULT + ZEROTOR
NEXT I
ZEROTOR = ZEROTOR * GAINTOR / 500!
RATIO(2, 1) = ZEROTOR
LOCATE 5, 45: PRINT " "
LOCATE 5, 45: PRINT ZEROTOR
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 10200
RETURN
10500 CLS
LOCATE 5, 1
INPUT " What weight is on the torque arm (grams) : ", WEIGHT
TRUVAL = WEIGHT * ARM
CLS
```



```

LOCATE 5, 1
PRINT " Torque is (gm.cm) :instead of ", TRUVAL
PRINT
PRINT " Adjust SPAN for torque until agreement is acceptable."
PRINT
PRINT " Strike any key when adjustment is complete."
10720 ICHAN = 2
SUM = 0!
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
10820 IF INP(IADD4) < 128 THEN 10820
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF IHI > 7 THEN RESULT = RESULT - 4096!
RESULT = RESULT / 204.8
SUM = SUM + RESULT
NEXT I
CALTOR = SUM * GAINTOR / 500! - ZEROTOR
LOCATE 5, 24: PRINT " "
LOCATE 5, 24: PRINT CALTOR
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 10720
RETURN
11100 GOSUB 23000 'permite calibrar el cero de la posicion.
CLS : PRINT
PRINT " Oprima cualquier tecla cuando la muestra este cargada."
11160 C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 11160
PRINT : IF (IGEO = 2) THEN INPUT " Ingrese el Gap en CM ";
GAP
GOSUB 10000 'Zero the Torque.
GOSUB 15000 'Zero the Normal Force.
CLS : LOCATE 5, 1
PRINT
PRINT " Strike any key when ready for data to be taken."
PRINT
PRINT " Data taking can be terminated by striking a key."
PRINT
11340 C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 11340
PRINT
PRINT " DATA TAKING BEGINS."
T11 = TIMER
C$ = INKEY$
I = 1
TO = TIMER
11800 TT(I) = TIMER - TO
IF TT(I) > ISEC THEN GOTO 12500
OUT IADD4, 128 'disable exter.conv.&auto-incr. & gain = 1
FOR ICHAN = 0 TO 2
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
12040 IF (INP(IADD4) < 128) THEN GOTO 12040
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF IHI > 7 THEN RESULT = RESULT - 4096!
AVOLT(I, ICHAN) = AVOLT(I, ICHAN) + RESULT
NEXT ILOOP
NEXT ICHAN
C$ = INKEY$: IF C$ <> "" THEN GOTO 12500
12400 I = I + 1
GOTO 11800
12500 ICOUNT = I

T22 = TIMER
PRINT
PRINT " Data Taking Completed.": PRINT
CONPOS = 1!
DELTAT = T22 - T11
PRINT " Run Time (sec) : "; DELTAT
PRINT " Approx. Space (sec) : "; DELTAT / ICOUNT
CONVIS = 1!
CONPSI = 1!
PRVOLT1 = 0
PRVOLT2 = 0
IF (IGEO = 1) THEN A1 = SE1 * ANGLE
IF (IGEO = 2) THEN A1 = SE1 * GAP / RAD
IF (IGEO = 1) THEN shear = ABS(A1) / ANGLE
IF (IGEO = 2) THEN shear = ABS(A1) * RAD / GAP
IF (IGEO = 1) THEN CONPSI = 2! * 98.07 / 3.14159 / RAD ^ 2 /
shear ^ 2
IF (IGEO = 1) THEN CONVIS = 3! * 98.07 / 2! / 3.14159 / RAD ^
3 / shear
IF (IGEO = 2) THEN CONPSI = 4! * 98.07 / 3.14159 / RAD ^ 2 /
shear ^ 2
IF (IGEO = 2) THEN CONVIS = 2! * 98.07 / 3.14159 / RAD ^ 3 /
shear
CONTIM = 1!
IF CCWW = -1 THEN CW$ = "CCW"
IF CCWW = 1 THEN CW$ = "CW"
FILE4$ = FILE$ + ".dat"
OPEN FILE4$ FOR OUTPUT AS #4
PRINT #4, : PRINT #4, " "; TS: PRINT #4, " "; FILES: PRINT #4,
PRINT #4, : PRINT #4, " Time(s) Torque(gr.cm) Normal-F.(gr)
G(Pa) G_Phi1(Pa) Pos(rad)": PRINT #4,
FOR I = 2 TO ICOUNT
VOLT0 = AVOLT(I, 0) * CONPOS - POSZERO
VOLT1 = AVOLT(I, 2) / CSNG(ISUM) * GAINTOR / RATIO(2, 0)
VOLT1 = VOLT1 - RATIO(2, 1)
VOLT2 = AVOLT(I, 1) / CSNG(ISUM) * GAINNOR / RATIO(1, 0)
VOLT2 = VOLT2 - RATIO(1, 1)
PRVOLT1 = PRVOLT1 + VOLT1
PRVOLT2 = PRVOLT2 + VOLT2
PRINT #4, USING "+#.###^####"; TT(I); VOLT1; VOLT2; VOLT1
* CONVIS; VOLT2 * CONPSI; VOLT0
NEXT I
PRVOLT1 = PRVOLT1 / (ICOUNT - 1)
PRVOLT2 = PRVOLT2 / (ICOUNT - 1)
PRINT , " ETA PROM ="; PRVOLT1; "NF PROM ="; PRVOLT2
PRINT #4, "ETA-PROM="; PRVOLT1; "NF-PROM="; PRVOLT2
PRINT " Data Taking Time : "; DELTAT; " (seconds)"
PRINT #4, " Data Taking Time : "; DELTAT; " (seconds)"
PRINT " Actual Shear Rate : "; shear; " (1/sec)"; CW$
PRINT #4, " Actual Shear Rate : "; shear; " (1/sec)"; CW$
PRINT " Approx. Space : "; DELTAT / ICOUNT; " (seconds)"
PRINT #4, " Aprox. Space : "; DELTAT / ICOUNT; " (seconds)"
PRINT " Zero Position : "; POSZERO; " (rad)"
PRINT #4, " Zero Position : "; POSZERO; " (rad)"
PRINT " Zero Normal Force : "; RATIO(1, 1); " (gr)"
PRINT #4, " Zero Normal Force : "; RATIO(1, 1); " (gr)"
PRINT " Zero Torque : "; RATIO(2, 1); " (gr.cm)"
PRINT #4, " Zero Torque : "; RATIO(2, 1); " (gr.cm)"
PRINT #4, : PRINT #4, " "; TS: PRINT #4, " "; FILES: PRINT #4,
CLOSE
IF (INORMAL > 0) THEN PRINT " NORMAL FORCE Off-Scale
!": PRINT
PRINT " Maximum Normal Force is : "; NHIGH; " (gm.cm)":
PRINT

```

```

14470 PRINT " 1 to continue at new shear rate,"
INPUT " 0 to end program "; IEND
IF (IEND = 1) THEN ISKIP = 1: CLS : GOTO 1740
IF (IEND = 0) THEN GOTO 14570
PRINT " What?": GOTO 14470
14570 IF (IGEO = 2 AND IFORM = 1) THEN CONTROL$ = "di-
rect": CHAIN "ppana"
END
15000 CLS : LOCATE 5, 1
PRINT " The Normal Force Zero (gm) is : "
PRINT " "
PRINT " Zero the Normal Force using the BALANCE knobs."
PRINT " "
PRINT " Once the zero value is acceptable, press any key to conti-
nue."
15200 ZERONOR = 0!
ICHAN = 1
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
15280 IF INP(IADD4) < 128 THEN 15280
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF (IHI > 7) THEN RESULT = RESULT - 4096!
RESULT = RESULT / 204.8
ZERONOR = RESULT + ZERONOR
NEXT I
ZERONOR = ZERONOR * GAINNOR / 500!
RATIO(1, 1) = ZERONOR
LOCATE 5, 45: PRINT " "
LOCATE 5, 45: PRINT ZERONOR
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 15200
RETURN
16000 CLS
LOCATE 5, 1
INPUT " What weight is on the bottom plate (gm) : ", WEIGHT
CLS
LOCATE 5, 1
PRINT " Normal F. is (gm) :instead of ", WEIGHT
PRINT
PRINT " Adjust SPAN for Normal Force until agreement is accepta-
ble."
PRINT
PRINT " Strike any key when adjustment is complete."
16720 ICHAN = 1
SUM = 0!
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
16820 IF INP(IADD4) < 128 THEN 16820
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF (IHI > 7) THEN RESULT = RESULT - 4096!
RESULT = RESULT / 204.8
SUM = SUM + RESULT
NEXT I
CALNOR = SUM * GAINNOR / 500! - ZERONOR
LOCATE 5, 24: PRINT " "
LOCATE 5, 24: PRINT CALNOR
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 16720
RETURN
23000 CLS : LOCATE 5, 1
PRINT " The Position Zero (degrees) is : "
PRINT " "
PRINT " Once the zero value is acceptable, press any key to conti-
nue."
23200 ZEROPOS = 0!
ICHAN = 0
FOR I = 1 TO 500
OUT IADD5, ICHAN
OUT IADD6, 0
23280 IF INP(IADD4) < 128 THEN 23280
ILO = INP(IADD5) AND 255
IHI = INP(IADD6) AND 15
RESULT = 256 * IHI + ILO
IF IHI > 7 THEN RESULT = RESULT - 4096!
RESULT = RESULT / 204.8
ZEROPOS = RESULT + ZEROPOS
NEXT I
ZEROPOS = (ZEROPOS * GAINPOS / 500!) * 57.2956
LOCATE 5, 45: PRINT " "
LOCATE 5, 45: PRINT ZEROPOS
C$ = INKEY$: IF C$ = "" THEN 23200
RETURN

```