Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Comportamiento No-lineal de Polímeros a atas frecuencias

Goyanes, Silvia Nair

1996

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Goyanes, Silvia Nair. (1996). Comportamiento No-lineal de Polímeros a atas frecuencias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2888_Goyanes.pdf

Cita tipo Chicago:
Goyanes, Silvia Nair. "Comportamiento No-lineal de Polímeros a atas frecuencias". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1996.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2888_Goyanes.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

Comportamiento No-lineal de Polímeros a Altas Frecuencias

Autora
Silvia Nair Goyanes

Director de Tesis
Dr. Francisco Povolo

Lugar de trabajo
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

-1996-

Tesis presentada para acceder al título de Doctor en Ciencias Físicas

Informe sobre la Tesis Doctoral:
Comportamiento no lineal de polímeros a altas frecuencias
de S. N. Goyanes

Durante el desarrollo de esta tesis debió realizarse un esfuerzo considerable en la construcción y puesta a punto del equipamiento necesario para medir el comportamiento dinámico no lineal de polímeros rígidos. Dicho dispositivo constituye una novedosa técnica de medición en polímeros y no existen resultados equivalentes en la literatura. Esta etapa de la tesis fue cumplida exitosamente.

A los efectos de completar las diferentes mediciones debieron prepararse varias probetas de dimensiones y tratamientos termomecánicos adecuados. Esta etapa también se realizó exitosamente y se efectuaron mediciones de la respuesta dinámica tanto en función de la temperatura como de la amplitud de deformación, en varios polímeros comerciales. Estos resultados son únicos en su género.

Finalmente, debió desarrollarse un modelo físico para explicar los resultados obtenidos, tarea que la tesista logró concretar.

En resumen, la tesista ha completado las tareas propuestas en el trabajo de tesis doctoral y considero que está en condiciones de presentar la misma ante el jurado correspondiente.

F. Povolo
Director de tesis

A Lucas, Gerardo, mis viejos y mi hermano

CONTENIDO

I. Introducción **1**

I.1 Conceptos básicos en polímeros 1
I.2 Comportamiento mecánico de materiales 3
I.3 Viscoelasticidad lineal 8
I.3.1 Comportamiento dinámico 11
I.4 Viscoelasticidad no-lineal 16
Referencias 18

II. Antecedentes **20**

II.1 Modelos basados en procesos térmicamente activados 21
II.2 Dislocaciones en polímeros amorfos 29
II.3 Teoría de defectos cuasi-puntuales 37
Referencias 44

III. Técnicas Experimentales **47**

III.1 Pautas de diseño y descripción del dispositivo experimental 47
III.1.1 Construcción del oscilador compuesto de tres componentes. Conjunto permanente 49
III.1.2 Sistema de medición de la temperatura 55
III.1.3 Sistema de montaje del oscilador compuesto 58
III.1.4 Sistema de excitación y detección manejado porPC 61
III.2 Técnica de medición 66
III.2.1 Calibración del conjunto permanente 66
III.2.2 Estimación de la longitud de probeta resonante 71
III.2.3 Utilización del oscilador compuesto de tres componentes. Mecanismo de medición 72
III.3 Influencia de la inhomogeneidad de la deformación en las curvas experimentales 75
III.4 Material empleado 78
III.4.1 Tratamientos termomecánicos 81
Referencias 85

IV. Resultados **86**

IV.1 Propiedades mecánicas. Parte independiente de la amplitud de deformación 95
IV.1.1 Influencia del tratamiento termomecánico aplicado a las muestras 100
IV.2 Propiedades mecánicas. Parte dependiente de la amplitud de deformación 109
IV.2.1 Efecto de los tratamientos termomecánicos 116
Referencias 120

V. Discusión **121**

V.1 Fricción interna dependiente de la amplitud de deformación 123
V.1.1 Elección del modelo fenomenológico adecuado .. 123
V.1.2 Modelo de Ree-Eyring 128
V.2.3 Modelo molecular propuesto 137
V.2 Análisis de la fricción interna independiente de la amplitud de deformación en términos del modelo propuesto 158
Referencias 169

Apéndice 1 Diseño del horno **173**

Apéndice 2 Cálculo de la fricción interna dependiente de la amplitud de deformación para diferentes modelos fenomenológicos **176**

Lista de símbolos y abreviaturas más importantes

A	Parámetro de ajuste relacionado con la energía del proceso
a	Parámetro de ajuste relacionado con el volumen de activación
b	Vector de Burger
b_{st}	Segmento de Kuhn
C_d	Concentración de defectos
$d_{E'}$	Defecto en módulo de la muestra
$d_{E'c}$	Defecto en módulo intrínseco de la muestra (Defecto en módulo corregido por inhomogeneidad en deformación)
E^*	Módulo de Young complejo
E_s'	Módulo de Young de almacenamiento de la muestra
E''	Módulo de Young de pérdida
E_I'	Componente independiente de la amplitud de deformación del módulo de Young de almacenamiento de la muestra
E_H'	Componente dependiente de la amplitud de deformación del módulo de Young de almacenamiento de la muestra
E_a	Energía de activación de las diferentes relajaciones moleculares
f_s	Frecuencia de resonancia de la muestra
f_T	Frecuencia de resonancia de todo el sistema
f_c	Frecuencia de resonancia del conjunto permanente
F_T	Fricción interna total
F_c	Fricción interna del compuesto
F_s	Fricción interna de la muestra
F_I	Componente independiente de la amplitud de deformación de la fricción interna de la muestra
F_H	Componente dependiente de la amplitud de deformación de la fricción interna de la muestra
F_{Hc}	Fricción interna intrínseca: componente dependiente de la amplitud de deformación de la fricción interna de la muestra corregida por inhomogeneidad en deformación
G	Módulo de corte

ΔG	Energía libre de Gibbs
Δg	Energía libre necesaria para superar un obstáculo localizado
ΔH	Entalpía de activación
k	Constante de Boltzmann
l_e	Longitud de la muestra
m_e	Masa de la muestra
m_T	Masa total del oscilador de tres componentes
m_c	Masa del compuesto permanente
m	Peso molecular de un monómero
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
M_c	Peso molecular crítico
M_e	Peso molecular entre anudamientos
T	Temperatura
T_α	Temperatura de la relajación α
T_β	Temperatura de la relajación β
T_γ	Temperatura de la relajación γ
Tg	Temperatura de transición vítrea
t_{mr}	Tiempo de relajación molecular
Vd	Tensión de excitación
Vg	Tensión de detección
v	Volumen de activación
V_o	Volumen de la muestra
V_d	Volumen de un sitio blando

Letras Griegas

α	Relajación molecular principal
α'	Relajación estructural
β	Relajación molecular secundaria β ó Vector de Burger de un

lazo de dislocación secundaria

γ Relajación molecular secundaria γ ó deformación de corte

$\dot{\gamma}$ Velocidad de deformación en corte

ϵ Deformación longitudinal

$\dot{\epsilon}$ Velocidad de deformación longitudinal

ϵ_0 Amplitud de deformación máxima

ϵ_c Deformación crítica

η Viscocidad

λ Distancia entre anudamientos

ρ Densidad

σ Tensión normal

σ_i Tensión interna

σ_y Tensión de fluencia

τ Tensión de corte

ν Módulo de Poisson

ν_0 Frecuencia de Debye

ω Frecuencia angular de excitación

Abreviaturas

OC3 Oscilador compuesto de tres componentes

PMMA: Polimetacrilato de Metilo

PVC Cloruro de Polivinilo

PSc Poliestireno Cristal

PSa Poliestireno Alto Impacto

Smd Microdominio de corte

Resumen

El trabajo de tesis doctoral realizado puede dividirse fundamentalmente en 3 partes:

a) Se diseño y construyó un dispositivo experimental capaz de caracterizar la respuesta dinámica de un material polimérico para temperaturas entre ambiente y 480 K. La importancia del mismo consiste en que permite medir la respuesta del material a 50 kHz, cuando se lo somete a deformaciones entre 10^{-7} y 10^{-4}. Su frecuencia de trabajo así como el rango de deformaciones son muy diferentes a los de los equipos disponibles comercialmente. Consecuentemente la información que brinda es prácticamente única en la literatura.

b) Se observó por primera vez que, en los polímeros del tipo Vinil la fricción interna y los módulos elásticos dependían de la amplitud de deformación para deformaciones tan bajas como 10^{-5}.

Se calculó el tipo de dependencia de la fricción interna con la amplitud de deformación que predecía cada uno de los modelos fenomenológicos, usuales en la literatura, en los que se considera una relación no lineal entre la tensión aplicada y la deformación producida. Se demostró que el único capaz de describir los resultados presentados en este trabajo, es el de Ree - Eyring. Los parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales por este modelo, dieron información acerca de los micromecanismos que controlan la dependencia con la amplitud de deformación.

c) Se desarrolló un modelo molecular basado en analogías topológicas con dislocaciones del tipo de Somigliana. Dicho modelo permitió analizar los resultados de la zona dependiente de la amplitud de deformación, en función de parámetros moleculares conocidos. La importancia del desarrollo de este modelo radica no sólo en que éstos son escasos en la literatura sino en que además permite visualizar claramente los mecanismos que generan la dependencia de la fricción interna con la amplitud de deformación.

Palabras Claves: oscilador piezoeléctrico, fricción interna, módulos dinámicos, polímeros vinílicos, viscoelasticidad no-lineal.

Abstract

This Doctoral Thesis can be separated in three parts:

a) An experimental apparatus able to characterize the dynamical behavior of polymeric materials was designed and constructed. This device can be operated between room temperature and 480 K, at a frequency of 50 kHz and in a strain range of 10-7 to 10-4. Both its work frequency and strain range are quite different from those of commercially available equipment. Therefore, the information it provides is practically unique in literature.

b) It was observed, for the first time, that the internal friction and elastic moduli depend on strain amplitude even for strains as low as 10-5, for polymers of the vinyl type.
The internal friction dependence with the strain amplitude was calculated for each non-linear phenomenological model found in literature, where it is considered a non-linear relationship between the applied stress and the obtained strain. It was shown that the Ree-Eyring model is the only one able to describe the results of this work. The parameters obtained from the fitting of the experimental data to this model give information about the micromechanisms which determine the internal friction and elastic moduli dependence with the strain amplitude.

c) A molecular model, based on topological analogues with Somigliana dislocations, was developed. This model permitted to analyze the results from the amplitude-dependent strain zone as a function of known molecular parameters. The importance of the development of this model lays not only in the fact that they are scarce in literature, but also they allow a clear visualization of the mechanisms that produce the dependence of the internal friction on the strain amplitude.

Keywords: piezoelectric oscilator, internal friction, dynamic modulus, vinyl polymers, non-linear viscoelasticity

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Conceptos básicos en polímeros

Etimológicamente, polímeros es una palabra de origen griego cuyo significado es "muchas partes". Un sistema polimérico o macromolecular esta formado por la repetición de un gran número de grupos atómicos, unidos químicamente formando largas cadenas, pudiendo tener ramificaciones laterales. Los grupos atómicos que se repiten son llamados "unidad monomérica". En síntesis, una macromolécula o cadena polimérica es una gran molécula compuesta por las unidades monoméricas ó monómeros.

Dentro de la cadena polimérica pueden distinguirse dos partes, la llamada columna o "backbone", formada por átomos unidos covalentemente, secuencias carbono-carbono, y los llamados sustituyentes o grupos laterales. En el caso del polimetacrilato de metilo, estos son, los grupos ester y metilo, en el del cloruro de polivinilo, el cloro y en el del poliestireno el fenilo. Los sustituyentes están relacionados con el diámetro que toma la cadena molecular. La relación de aspectos, cociente longitud - diámetro, para una molécula polimérica es del orden de 5.000.

El número de unidades repetitivas del que consiste una macromolécula, dependiendo del tipo, varía en un amplio rango pudiendo ser de unas pocas unidades, *"oligomeros"*, o tan grande como 10.000 o más, "grandes polímeros". En este trabajo sólo nos referiremos a éstos últimos y los denominaremos polímeros. Los pesos moleculares se encuentran comúnmente entre 10^4 g/mol y 10^6 g/mol pudiendo ser mucho mas grandes.

La cadena polimérica puede consistir de monómeros de idéntica o diferente estructura química. Las macromoléculas formadas por monómeros iguales se llaman homopolímeros. Los que contienen varios tipos de unidades monoméricas en sus cadenas se llaman copolímeros.

Un tipo muy estudiado de homopolímeros son los obtenidos por polimerización de monómeros vinílicos es decir, del tipo: CH_2=CHX o CH_2=CXY, donde X e Y identifican a los grupos químicos que actúan como sustituyentes o grupos laterales [1]. El polimetacrilato de metilo, el cloruro de polivinilo y el poliestireno son polímeros vinílicos.

Cuando se considera el arreglo de las cadenas moleculares entre sí, surgen dos aspectos muy diferentes: *orientación* y *cristalinidad*.

Muchos polímeros cuando son enfriados desde el fundido, forman una estructura desordenada, lo cual es comúnmente llamado *estado amorfo*. A temperatura ambiente esos polímeros pueden tener altos módulos elásticos como el polimetacrilato de metilo, o muy bajos como el de los elastómeros. Los polímeros amorfos son comúnmente considerados como un "enredo" de moléculas al azar (Fig. I.1(a)). Presentan anudamientos, o "entanglements", entre las diferentes cadenas y dentro de cada una de ellas. El empaquetamiento no es completamente al azar ya que existen zonas de mayor densidad pero no de diferente estructura, como fue revelado por ejemplo por Rayos X [2(a),3]. El polimetacrilato de metilo, es un ejemplo de polímero amorfo. Si éste es sometido a una tracción, las moléculas pueden alinearse preferentemente a lo largo de la dirección de la tensión aplicada. Tal orientación fue detectada pero no se encontró orden tridimensional, o sea la estructura del polimetacrilato de metilo

es amorfa orientada pero no cristalina, Fig. I.1(b).

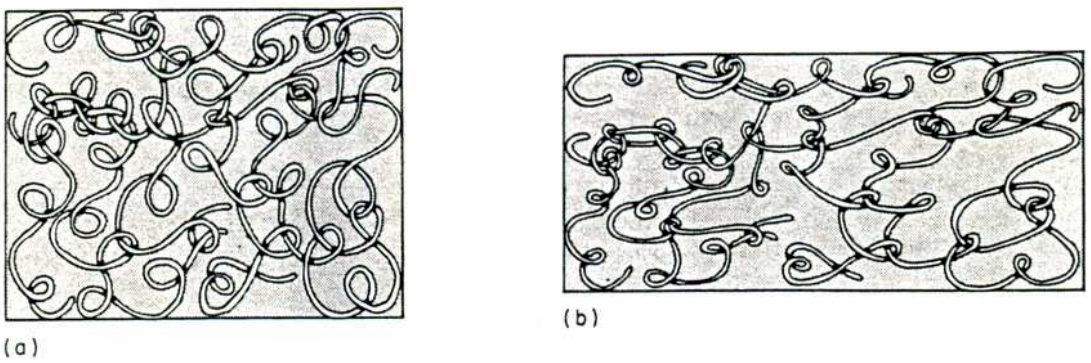


Figura I.1: Esquema de (a) polímero amorfo no orientado y (b) polímero amorfo orientado [2(a)]

I.2 Comportamiento mecánico de materiales

El comportamiento mecánico de un material se expresa, generalmente, en términos de una ecuación constitutiva. Es decir una ecuación en la cual se especifican las propiedades del mismo en forma independiente de su tamaño, dependiendo sólo de sus propiedades físicas.

La relación constitutiva más simple es la ley de Hooke. Ésta relaciona la tensión σ con la deformación ϵ para un sólido isótropo ideal sometido a una deformación uniaxial:

$$\sigma = E\,\epsilon \qquad \textbf{(I.1)}$$

donde E es el módulo de elasticidad, conocido como módulo de Young.

Las tres condiciones que definen un sólido lineal, implícitas en la ecuación (I.1) son: 1) existe una relación unívoca entre tensión y deformación; 2) ante una tensión aplicada, la respuesta de equilibrio se logra instantáneamente; 3) la respuesta es lineal. En general la combinación de estas tres condiciones pueden

describir varios comportamientos mecánicos como se muestra en la Tabla I.1

Comportamiento mecánico	**Características**		
	recuperable	instantáneo	lineal
Elástico ideal	Si	Si	Si
Elástico no lineal	Si	Si	No
Plástico lineal	No	Si	Si
Plástico no lineal	No	Si	No
Anelástico lineal	Si	No	Si
Anelástico no lineal	Si	No	No
Viscoelástico lineal	No	No	Si
Viscoelástico no lineal	No	No	No

Tabla I.1: Diferentes comportamientos mecánicos

Es decir, si al remover la tensión aplicada el material adquiere una deformación remanente, se habla de un comportamiento plástico. La diferencia entre un comportamiento elástico ideal y uno anelástico es la pérdida de la condición de instantaneidad en la respuesta, o sea, el material vuelve a su estado inicial después de un cierto tiempo de removida la tensión aplicada. En cambio, si la evolución conduce a un nuevo valor de equilibrio, se trata de un comportamiento mecánico viscoelástico.

El comportamiento de un polímero se desvía del de un sólido elástico ideal. Primero porque en éste, la deformación inducida por la carga depende de la historia y de la velocidad de aplicación de la misma; esto implica que la relación constitutiva más simple debe, en general, contener al tiempo o la frecuencia como una variable adicional. Segundo, si en un polímero se remueve la

tensión aplicada no necesariamente se recupera el estado inicial. Por último, aún en la región en donde se encuentra un comportamiento lineal entre σ y ϵ, en las ecuaciones constitutivas aparecen sus derivadas con respecto al tiempo.

Clasificar a los polímeros como un tipo particular de material tal como un sólido vítreo o un líquido viscoelástico, resulta difícil ya que, como se mencionó previamente, sus propiedades mecánicas son muy dependientes de las condiciones del ensayo, (velocidad con que se aplica la carga, temperatura y amplitud de la deformación aplicada).

Un polímero puede mostrar características de un vidrio, de un sólido frágil, de una goma elástica o de un líquido viscoso dependiendo de la temperatura y escala temporal de la medición. Los polímeros son usualmente clasificados como *materiales viscoelásticos* dado que así se enfatiza su posición intermedia entre líquido viscoso y sólido elástico. Su característica viscosa es la que causa la existencia de una dependencia temporal en la respuesta, perdiendo la condición de instantaneidad.

A bajas temperaturas o a altas frecuencias de medición, un polímero puede comportarse como un vidrio con un modulo de Young de 10^9 - 10^{10} Pa y se romperá ó fluirá a deformaciones mayores que un 5%. A altas temperaturas o bajas frecuencias, el mismo polímero puede comportarse como una goma con un módulo de 10^6 o 10^7 Pa, soportando deformaciones de hasta un 100 % totalmente recuperables. A temperaturas levemente más altas, puede ocurrir deformación permanente bajo carga y que el polímero se comporte como un líquido altamente viscoso. En un rango de temperaturas o frecuencia intermedias, comúnmente llamado *rango de transición vítrea*, el polímero

no se comporta ni como un vidrio ni como una goma; muestra un módulo intermedio, es viscoelástico y puede disipar una gran cantidad de energía cuando es deformado. La temperatura de transición vítrea, **Tg**, se pone de manifiesto de diversas formas, por ejemplo por un cambio en el coeficiente de expansión volumétrico. Este cambio es lo que en general se usa para su definición. La Tg es un punto central en el estudio de las propiedades mecánicas y es la transición termomecánica más importante que ocurre en un material amorfo.

La Figura I.2, muestra las cinco regiones que pueden distinguirse en un polímero amorfo lineal [4 (a), 5, 6]. En la región 1, o *región vítrea*, el polímero se comporta como un vídrio y frecuentemente, es quebradizo. El modulo de Young es aproximadamente constante. A T = 0 K, toma un valor de alrededor de 10^9 Pa para todos los polímeros. Este valor puede derivarse a partir relaciones entre las constantes elásticas de los sólidos y los campos de fuerza intermoleculares. En un polímero amorfo no orientado, el módulo está principalmente determinado por la débil interacción molecular de las fuerzas de Van der Waals teniendo sólo una pequeña influencia las fuerzas intermoleculares y los posibles ángulos de rotación en torno de las dobles ligaduras de la cadena principal [7 (a)]. En este estado los movimientos moleculares están restringidos a vibraciones y movimientos rotacionales de corto alcance.

La región 2 es la *región de transición vítrea*. El módulo cae alrededor de mil veces y la temperatura de transición vítrea, que caracteriza esta zona, puede tomarse como la temperatura en la cual la velocidad de caída del módulo es máxima. El comportamiento del

polímero está bien descripto por el de un cuero. En esta región comienzan los movimientos moleculares coordinados de largo alcance. Mientras que sólo entre 1-4 átomos de cadena están involucrados en los movimientos por debajo de la temperatura de transición vítrea, entre 10-50 átomos de cadena tienen energía térmica suficiente para moverse de manera coordinada en la región de transición vítrea.

La región 3 es la región de la "meseta" elástica. El módulo se mantiene cuasi-constante. El polímero se comporta en forma elástica soportando importantes deformaciones. Su comportamiento depende fuertemente del grado de cristalinidad y de la presencia de entrecruzamientos (Fig I.2). Los rápidos movimientos moleculares en esta zona son gobernados por el principio de reptación.

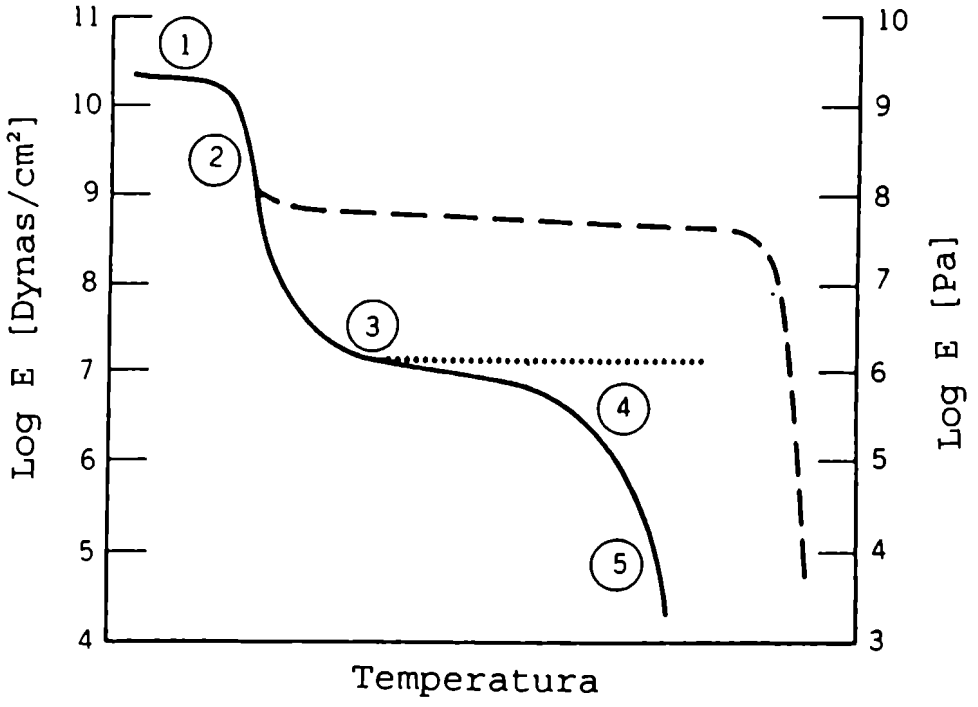


Figura I.2: Regiones características en el comportamiento viscoelástico de un polímero amorfo lineal. Con la línea quebrada se indican los efectos de cristalinidad y con línea punteada los de entrecruzamiento químico, [4 (a)].

La región 4, es la *región de flujo tipo goma (rubbery flow)*. En ésta el polímero, dependiendo de la escala temporal del experimen-

to, se comporta como una goma o como un fluido. En tiempos cortos, los anudamientos físicos o "entanglements", no son capaces de relajar y el polímero exhibe un comportamiento elástico. En tiempo largos el incremento en el movimiento molecular, logrado por un incremento en la temperatura, permite que las cadenas se muevan en forma coordinada comportándose como un fluido.

Finalmente la región indicada con el número 5 es la *región de flujo tipo líquido (Liquid flow)*, el polímero realmente fluye comportándose, como una melaza. La energía es suficiente como para que las cadenas fluyan como moléculas individuales.

I.3 Viscoelasticidad lineal

De acuerdo a la ley de Newton para la viscosidad, η, ésta se define como el factor de proporcionalidad entre la tensión y el gradiente de velocidad en el líquido [2 (b)]:

$$\sigma = \eta \frac{\partial V}{\partial y} \qquad \text{(I.2)}$$

donde **V** es la velocidad e **y** es la dirección del gradiente de velocidad. Para un gradiente de velocidad en el plano xy, la viscosidad resulta:

$$\sigma_{xy} = \eta \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x} \right) \qquad \text{(I.3)}$$

donde σ_{xy} es la componente de la tensión aplicada en un plano cuya normal está según **x** y que actúa en la dirección **y**; $\partial V_x/\partial v_y$ y

$\partial V_y/\partial v_x$ son los gradientes de velocidad en las direcciones **y** y **x** respectivamente.

Ya que $V_x = \partial u/\partial t$ y $V_y = \partial v/\partial t$ donde **u** y **v** son los desplazamientos en las direcciones **x** e **y** respectivamente, resulta que σ_{xy} se relaciona con la deformación de corte, ϵ_{xy}, según [2 (b)]:

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial \epsilon_{xy}}{\partial t} \qquad \textbf{(I.4)}$$

La ec. (I.4) muestra que la tensión de corte σ_{xy} es directamente proporcional a la velocidad con que cambia la deformación de corte en el tiempo. O sea, la ley de Hooke para un sólido elástico muestra linealidad en la relación tensión-deformación y la ley de Newton para los líquidos viscosos muestra linealidad en la relación tensión-velocidad de deformación. Resumiendo:

Para un comportamiento elástico: $\sigma_{xy} = G\ \epsilon_{xy}$

Para un comportamiento viscoso: $\sigma_{xy} = \eta \dfrac{\partial \epsilon_{xy}}{\partial t}$

donde **G** es el módulo de corte

La relación constitutiva más simple para un sólido viscoelástico lineal, se obtiene combinando estas dos leyes, es decir:

$$\sigma_{xy} = G\ \epsilon_{xy} + \eta \frac{\partial \epsilon_{xy}}{\partial t} \qquad \textbf{(I.5)}$$

En esta ecuación se está suponiendo que la tensión de corte relacionada con la deformación y la relacionada con la velocidad de deformación son aditivas. Esta ecuación representa uno de los modelos más simples para el comportamiento viscoelástico y es

conocido como modelo de Voigt [2 (b), 4 (b)].

La ecuación más general para relacionar la tensión con la deformación, en el caso de deformaciones uniaxiales, conduce a la representación diferencial de la viscoelasticidad lineal [7 (b)]:

$$P\,\sigma = Q\,\epsilon \qquad \textbf{(I.6)}$$

donde **P** y **Q** son operadores diferenciales lineales con respecto al tiempo.

La ec.(I.6) se puede escribir como:

$$a_0\,\sigma + a_1\,\frac{\partial\sigma}{\partial t} + a_2\,\frac{\partial^2\sigma}{\partial^2 t} + \ldots = b_0\,\epsilon + b_1\,\frac{\partial\epsilon}{\partial t} + b_2\,\frac{\partial^2\epsilon}{\partial^2 t} + \ldots \qquad \textbf{(I.7)}$$

Frecuentemente, se incluyen sólo uno o dos términos en cada lado de la ecuación (I.7) [7 (b)]. Esto es equivalente a describir el comportamiento viscoelástico por modelos mecánicos construidos con resortes elásticos que obedecen a la ley de Hooke y amortiguadores viscosos que obedecen a la ley de Newton de la viscosidad.

Los modelos más simples consisten en un resorte y un amortiguador o en dos resortes y un amortiguador, conectados en serie o en paralelo. Estos se conocen, respectivamente, como modelos de Maxwell, de Voigt y Sólido anelástico estandard, [2 (b), 4 (b)]. Este último es el único de los tres que permite describir tanto el comportamiento en relajación de tensiones como el en termofluencia.

En las ecuaciones constitutivas de un sólido elástico ideal existe una relación lineal entre la tensión y la deformación. El

Principio de Superposición de Boltzmann [8] es el que extiende el principio de linealidad a materiales donde las deformaciones son dependientes del tiempo. Éste establece que, tanto la tensión impuesta como la deformación obtenida dentro del marco de la viscoelasticidad lineal, son aditivas como en la elasticidad clásica. La diferencia está en que en viscoelasticidad lineal importa el instante en el cual se aplica la tensión. La aplicación de una tensión causa una deformación dependiente del tiempo y puede asumirse que cada incremento de tensión genera una contribución independiente.

Finalmente, cabe recordar que en el caso en que se trabaje con deformaciones uniaxiales, el módulo involucrado en la ec.(I.5), no es el módulo de corte sino el modulo elástico longitudinal o módulo de Young. Ambos módulos se relacionan a partir de la ecuación [9 (a)]:

$$E = 2\,G\,(1 + \nu) \qquad \textbf{(I.9)}$$

donde ν es el coeficiente de Poisson. Éste, para pequeñas deformaciones, puede definirse como el valor absoluto del cociente entre la deformación transversal y la deformación longitudinal. Es menor que 0.5 y usualmente varía entre 0.3 y 0.4 para materiales poliméricos.

I.3.1 Comportamiento dinámico

La mayoría de los materiales, y en particular los polímeros, presentan, aún en el rango que se considera elástico lineal, cierta

histéresis en la función tensión - deformación. Cuando se los somete a tensiones cíclicas se observa una disipación de energía mecánica en calor hacia el medio ambiente. Es decir, cuando el material se deforma, parte de la energía es acumulada como energía potencial, componente elástica, y parte es disipada como calor, componente viscosa. *El amortiguamiento o fricción interna,* $\mathbf{F_I}$, se ha definido, por analogía con la inversa del factor de mérito de un circuito oscilante, como una medida de la capacidad de amortiguamiento por la cual un sistema que vibra convierte parte de su energía en calor. Cuantitativamente, $\mathbf{F_I}$ se calcula como:

$$F_I = \frac{1}{2\pi} \frac{U_{dis}}{U_{alm}} \qquad \textbf{(I.10)}$$

donde $\mathbf{U_{alm}}$ y $\mathbf{U_{dis}}$ son respectivamente, las energías almacenada y disipada por unidad de volumen en un ciclo. La definición de la ec.(I.10) es completamente general siendo independiente de la relación tensión-deformación.

La caracterización del comportamiento dinámico de un material se completa con el conocimiento de los *módulos dinámicos*.

Si se aplica al material una deformación longitudinal sinusoidal de la forma:

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp\,(i\,\omega\,t) \qquad \textbf{(I.11)}$$

donde ϵ_0 es la amplitud de la deformación aplicada y ω la frecuencia angular de vibración ($\omega = 2\,\pi\,f$, con f la frecuencia de vibración). En el caso en que se suponga *linealidad en la relación ten-*

sión - deformación, la tensión generada como respuesta a una deformación del tipo de la de la ec.(I.11) será periódica y tendrá la misma frecuencia, o sea:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[i\ (\omega\ t + \phi)] \qquad \textbf{(I.12)}$$

donde σ_0 es la máxima amplitud de la tensión y ϕ, el ángulo de desfasaje entre la tensión y la deformación, frecuentemente llamado ángulo de pérdida. Nótese que para el caso *elástico ideal* $\phi = 0$.

En forma análoga a la ley de Hooke, podría definirse un *módulo de Young complejo* $\mathbf{E}^*$ según la ecuación:

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma}{\epsilon} = /\frac{\sigma_0}{\epsilon_0}/\ \exp[i\ \phi(\omega)] = /E(\omega)/\ \exp[i\ \phi(\omega)] \qquad \textbf{(I.13)}$$

el que podría reescribirse como:

$$E^* = E'(\omega) + i\ E''(\omega) \qquad \textbf{(I.14)}$$

donde E' es la parte real del módulo de Young dinámico, o sea es la componente del módulo relacionada con el almacenamiento de energía mecánica y por lo tanto, se lo denomina *módulo de almacenamiento*. E'' es la parte compleja, está relacionada con la energía disipada y se lo llama: *módulo de pérdida*.

Exactamente el mismo tratamiento se podría realizar para una deformación de corte y definir ambos módulos en corte.

En el caso de viscoelasticidad lineal puede demostrarse que

la fricción interna, ec.(I.10) puede reescribirse como [10]:

$$F_I = \frac{E''}{E'} \qquad \textbf{(I.15)}$$

Obviamente, en este caso sólo dos de las tres cantidades son independientes.

Los diferentes mecanismos de relajación mecánica, o procesos de auto-acomodación en el tiempo que un sistema polimérico realiza frente a un cambio en una variable externa, dan origen a depresiones en la variación de **E'** con la temperatura y a la existencia de diferentes picos o máximos en la de la fricción interna.

La Fig. I.3 muestra la variación de **E'** y $\mathbf{F_I}$ con la temperatura para un ensayo dinámico. El módulo de Young de almacenamiento, **E'** decrece con el aumento de la temperatura por dos razones diferentes:

a) debido a la expansión térmica, las moléculas tienden a separarse y las fuerzas intermoleculares decrecen en magnitud. Como consecuencia el módulo decrece debido a la expansión térmica.

b) el módulo decrece con la temperatura debido a los procesos de relajación usualmente llamados, α, β, γ y δ en orden decreciente de temperatura. Una explicación detallada de este hecho figura en la referencia [11].

El pico α está asociado a la transición vítrea (Tg); el módulo cae entre 100 y 1000 veces y el amortiguamiento pasa por un máximo (valor pico) del orden de uno o mayor indicando una componente

viscosa mayor que la elástica.

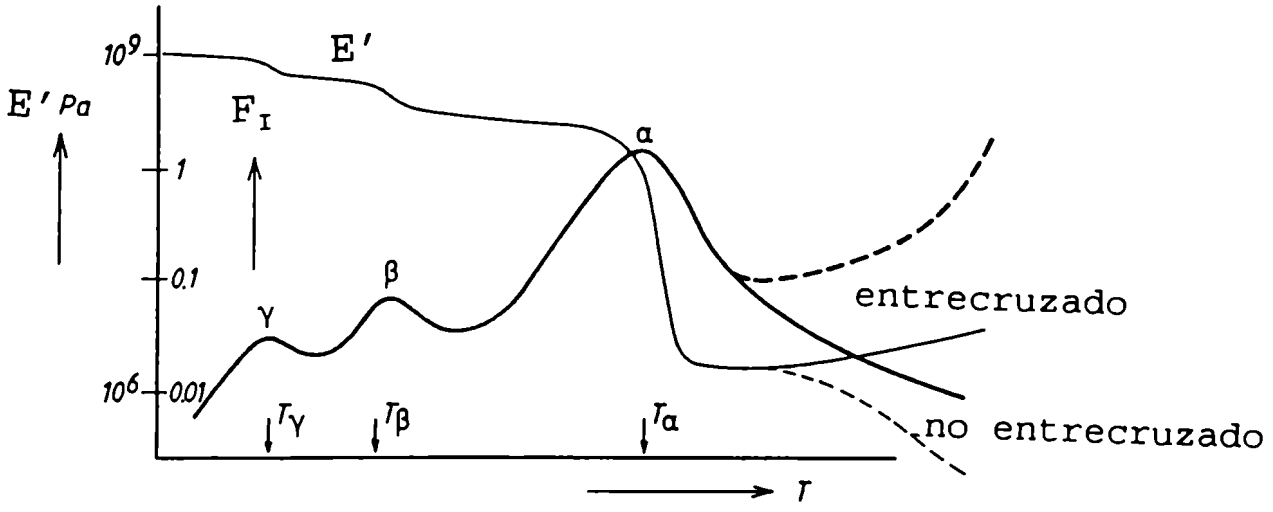


Figura I.3: Dependencia de E' y F_I con la temperatura a 1 Hz, en un polímero amorfo [7 (b)].

Los picos **β** y **γ** corresponden a las llamadas transiciones secundarias, el módulo cae como máximo en un factor 10 y la fricción interna es del orden de 0.1.

La magnitud que se utiliza generalmente para describir dichas relajaciones secundarias y las llamadas relajaciones subsidiarias es la fricción interna ya que ésta, dichas relajaciones se observan como picos y no como leves caídas en su valor como es el caso del módulo de Young de almacenamiento **E'**.

La relajación **α** se entiende molecularmente, como el comienzo de los movimientos serpenteados, "Wriggling", de largo rango de la cadena principal mientras que las relajaciones secundarias están relacionadas con movimientos muy localizados. Por ejemplo, la relajación **β**, en el caso del PMMA, está asociada a la rotación del grupo lateral -COOR en torno del eslabón que lo une a la cadena principal, en cambio en el caso del PVC ésta está asociada, a

movimientos dentro de la cadena principal del polímero, pero localmente mucho más restringidos que los que corresponden a la transición vítrea [11].

Finalmente es importante mencionar que las variaciones de **E'** y de $\mathbf{F}_I$ con la temperatura son fuertemente dependientes de la frecuencia de trabajo. Son varios los resultados experimentales en la literatura [9 (b), 12] que muestran que a medida que se incrementa la frecuencia de trabajo el espectro se traslada ascendentemente en el eje de las temperaturas.

I.4 Viscoelasticidad no lineal

En muchas aplicaciones prácticas, si bien la deformación producida es recuperable, el material no se comporta en forma viscoelástica lineal. Es decir el comportamiento del mismo no puede describirse por una ecuación constitutiva en donde se plantee una relación lineal entre la tensión la deformación y sus derivadas, del tipo de la ecuación (I.8). De acuerdo a Ward [2 (c)], aunque el experimento esté restringido a pequeñas deformaciones puede obtenerse un comportamiento viscoelástico no lineal. Por ejemplo es usual observar un comportamiento viscoelástico lineal a tiempos cortos, a una dada tensión, y que éste sea marcadamente no-lineal a tiempos largos para los mismos niveles de tensión.

En la literatura se encuentran tres forma diferentes para la descripción del comportamiento no-lineal [2 (c)]:

a) *Descripción ingenieril*: Consiste en relaciones empíricas las cuales describen en forma adecuada el comportamiento pero que no necesariamente tienen significado físico.

b) *Descripción reológica*: Intenta extender la descripciones formales del comportamiento viscoelástico lineal al del viscoelastico no -lineal.

c) *Descripción en términos de procesos térmicamente activados*: Consiste en la incorporación de un proceso de deformación térmicamente activado como el elemento viscoso en los modelos. Esta representación tiene el atractivo de poder identificar un mecanismo molecular con una relajación estructural.

La descripción ingenieril se aplica al estudio de las relaciones tiempo-tensión-deformación obtenidas en una curva de termofluencia. Si el material fuese lineal la respuesta en termofluencia estaría expresada por la ecuación [13]:

$$\epsilon(t) = F(t)\sigma_0 \qquad \textbf{(I.16)}$$

donde **F(t)** designa la función termofluencia de un material lineal, la cual es independiente de la tensión aplicada σ_0. En cambio, para un material viscoelástico no lineal, la correspondiente ecuación constitutiva debe ser escrita como:

$$\epsilon(\sigma_0,t) = F(\sigma_0,t)\sigma_0 \qquad \textbf{(I.17)}$$

donde se indica la dependencia de la función termofluencia con la tensión aplicada. Los diferentes modelos consisten en la forma que se propone para la función **F**.

En la descripción reológica se realiza una extensión semi-empírica de la teoría viscoelástica lineal. Ésta emplea el

formalismo de espectros y por lo tanto el tiempo es una variable que está siempre involucrada en las ecuaciones constitutivas que se proponen y que no es fácil despejar de las mismas, dado que en general aparece dentro de expresiones integrales.

Es decir, tanto la descripción ingenieril como la reológica están dedicadas a explicar fenómenos no-lineales en los cuales el tiempo juega un rol importante. Las ecuaciones constitutivas propuestas relacionan generalmente, tensión con deformación y tiempo y no variables mecánicas como por ejemplo velocidad de deformación con tensión. Este último tipo de ecuación constitutiva, surge en las descripciones térmicamente activadas. Los diferentes modelos basados en procesos de deformación térmicamente activados fueron hasta el momento destinados a explicar la deformación plástica y difieren entre sí en el mecanismo y forma en que se produce la misma. En la ecuación constitutiva esto se ve reflejado entre la dependencia de la velocidad de deformación con la tensión aplicada.

Referencias

1. F. W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science"., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1984). Cap. 3.
2. I.M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1990). (a) Cap. 1, (b) Cap. 5, (c) Cap. (9).
3. J.R. Fitzpatrick y Bryan Ellis en *X-Ray Diffraction Studies of the Structure of Amorphous Polymers*. "The Physic of Glassy Polymers". Ed. R.N.Haward. Applied Science Publishers LTD,

London (1973). Cap. 2.

4. L.H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science". John Wiley & Sons, Inc., New York, (1986). (a) Cap. 6, (b) Cap. 8.

5. D.G.Gilbert, M.F.Ashby y P.W.R.Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3194, (1986).

6. W. Brostow y R.D. Corneliussen en *Introduction to Failure Analysis and Prediction*. "Failure of Plastics".Ed. W. Brostow y R.D. Corneliussen, Hanser Publishers, New York (1986). Cap.1.

7. L.C.E. Struik en "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology. Eds. Elseviers Applied Science, London, (1989). (a) Cap. 1, (b) Cap. 2.

8. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers". John Wiley & Sons, Inc., New York, (1980), Cap. 3.

9. L.E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers", Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1962). (a) Cap. 1, (b) Cap. 2

10. A.S. Nowick and B.S. Berry, "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids". Academic Press, New York, (1972). Cap.3

11. J. Heijboer en Secondary Loss Peaks in Glassy Amorphous Polymers. " Molecular Basis of Transitions and Relaxations". Ed. Dale J. Meier, New York, (1978). Págs 75-102

12. D.P. Almond, B. Harris, R.G. Hallett, and O.G. Braddell, *J.Alloys Compounds*, **211/212**, 381, (1994).

13. Y.M. Haddad, Viscoelasticity of Engineering Materials". Ed. Chapman & Hall, New York (1995). Cap. 6.

II. ANTECEDENTES

La deformación no elástica de sólidos amorfos incluye una componente anelástica y una plástica. Hasta el comienzo de esta Tesis el comportamiento no lineal fue estudiado exclusivamente mediante los ensayos mecánicos clásicos de tracción y termofluencia (creep). La parte anelástica lineal fue descripta usando modelos fenomenológicos de viscoelasticidad lineal, la componente anelástica no-lineal mediante descripciones del tipo ingenieriles o reológicas y la plástica mediante modelos térmicamente activados El primer resultado de esta tesis fue mostrar un comportamiento anelástico no lineal en PMMA [1]. Este mismo resultado fue obtenido posteriormente por Povolo y Lambri [2], usando un péndulo de torsión y recientemente por Quinson y colaboradores [3] mediante un método que denominan "ensayo de relajación de antitensión". Estos últimos, en forma similar a lo que se mostrará en el capítulo de resultados, encuentran una clara influencia de la tensión aplicada en la parte anelástica de la relajación α, en efecto, esta última se desplaza hacia temperaturas menores cuando se incrementa la tensión aplicada. Es decir ellos muestran que un comportamiento anelástico no lineal importante ocurre en la zona de la ladera izquierda de la relajación α. Además los diferentes ensayos que realizan les permite observar que la anelasticidad no lineal crece considerablemente cuando la tensión aplicada se aproxima a la tensión de fluencia, para una dada temperatura y que, dicho incremento es un proceso térmicamente activado. En función de dichas observaciones Quinson y colaboradores [3] asumen que los procesos moleculares que conducen a la anelasticidad (lineal y no

lineal) y los que conducen al flujo plástico deben estar relacionados. Los autores describen el comportamiento anelástico lineal mediante la teoría de defectos cuasi-puntuales y sugieren que la parte no lineal podría explicarse a partir de modelos que emplean el movimiento de una línea de dislocación como generadora de la deformación plástica.

En función de lo expuesto parece un ejercicio interesante examinar algunos de los modelos térmicamente activados. En particular, introducir el concepto de dislocación en un polímero amorfo y los modelos basados en éstas. Finalmente interesa, para la discusión del modelo no lineal propuesto en esta tesis, introducir con algún detalle el modelo de defectos cuasi-puntuales que intenta explicar el comportamiento anelástico lineal mediante la deformación del defecto por un lazo de dislocación que crece a expensas de un movimiento difusivo inducido por tensión.

II.1 Modelos basados en procesos térmicamente activados

Modelo de Eyring

El primer intento para describir el comportamiento visco-elástico no lineal fue realizado por Eyring [4] quien se basó en la teoría de reacciones químicas propuesta anteriormente por él, Glasstone y otros [5]. Éstos asumieron que la deformación en el polímero tiene su origen en el movimiento de cadenas moleculares o partes de una cadena molecular a través de una barrera de energía potencial.

El proceso molecular básico podría ser, ya sea, intermolecular (por ejemplo deslizamientos moleculares) o intramolecular (por ejemplo el cambio en la conformación de una cadena). La situación está ilustrada esquemáticamente en la Fig. II.1.

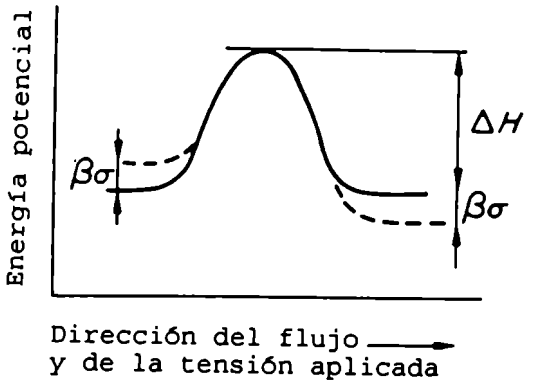


Figura II.1: Barrera de potencial en el modelo de Eyring

Cuando no hay tensión aplicada, $\sigma = 0$, existe un equilibrio dinámico. Los elementos activados, por ejemplo segmentos de cadena, se mueven de un lado al otro de la barrera de potencial con una frecuencia de salto, **f**, la que está dada por una ecuación de Arrhenius [6 (a)]:

$$f = \frac{k\,T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{R\,T}\right) \qquad \textbf{(II.1)}$$

donde **k** es la constante de Boltzmann, **h** la de Planck y **ΔG** es la diferencia de energía libre de Gibbs que hay entre el valle y la cresta de la barrera de potencial. La ecuación (II.1) puede

reescribirse como:

$$f = \frac{k\ T}{h} \exp(\frac{\Delta s}{R}) \exp(\frac{-\Delta H}{R\ T}) = \nu_0 \exp(\frac{-\Delta H}{R\ T}) \qquad \textbf{(II.2)}$$

donde ΔH es la energía de activación, ν_0 involucra la frecuencia de vibración fundamental, o sea la frecuencia de vibración del elemento activado en el valle de potencial, y Δs es la contribución entrópica de la energía libre.

Eyring asumió que la tensión aplicada, σ produce un desfasaje lineal de la barrera de energía en una cantidad $\beta\sigma$, en una forma simétrica, Fig. II.1, o sea, disminuye la altura de la barrera en $\beta\sigma$ en la dirección de la tensión aplicada y la aumenta en $\beta\sigma$ en la dirección contraria.

La frecuencia de salto, en la dirección de aplicación de la tensión está dada por:

$$f_1 = \nu_0 \exp(\frac{-(\Delta H - \beta\sigma)}{R\ T}) \qquad \textbf{(II.3)}$$

La frecuencia de salto, en la dirección contraria, comúnmente llamada hacia atrás, resulta:

$$f_2 = \nu_0 \exp(\frac{-(\Delta H + \beta\sigma)}{RT}) \qquad \textbf{(II.4)}$$

Por lo tanto, La frecuencia de salto neta hacia adelante es:

$$f^1 = f_1 - f_2 = \nu_0 \, e^{-\Delta H / RT} \left(e^{\beta\sigma / RT} - e^{-\beta\sigma / RT}\right) \qquad \text{(II.5)}$$

Asumiendo que el flujo neto en la dirección hacia adelante está directamente relacionado con el cambio en la velocidad de deformación, resulta:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \, e^{-\Delta H / RT} \sinh \frac{v\sigma}{RT} \qquad \text{(II.6)}$$

donde $\dot{\epsilon}_0$ es un factor pre-exponencial constante con dimensiones de velocidad de deformación y el símbolo β es reemplazado por **v**, el cual es llamado volumen de activación para el evento molecular. **v** tiene dimensiones de volumen, pero aún no hay suficiente evidencia física para una verdadera interpretación de **v**, éste es el producto de un área por un desplazamiento pero no está claro qué área y qué desplazamiento deben estar involucrados. **v** resulta ser del orden de 10 veces o más, el volumen de un eslabón moviéndose al azar en solución [7]. Además no existe una correlación de su tamaño con el tipo de polímero. **v** σ tiene dimensión de energía y es el trabajo hecho por el elemento activado al moverse a través de una barrera de potencial por acción de la tensión aplicada.

En cuanto a la energía de activación, ésta podría determinarse a partir de mediciones a diferentes temperaturas si el valor de **v** fuese conocido. Desafortunadamente el valor de **ΔH** que se obtiene en muchos casos varía con el rango de temperatura utilizado en su

determinación y, cerca de la temperatura de alguna transición, coincide con el valor de la energía de relajación asociada al proceso [8].

Modificación de Mindel y Brown. Tensión interna

Mindel y Brown [9] utilizando los resultados de Sherby y Dorn [10], quienes realizaron ensayos de termofluencia en polimetacrilato de metilo para temperaturas entre 263 K y 320 K, encuentran que es necesario tener en cuenta la componente hidrostática de la tensión en la manera sugerida por Ward [11]. El resultado fue interpretado introduciendo en la ec.(II.6) una tensión interna σ_i, de la siguiente forma:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \, e^{-\Delta H / R T} \sinh \frac{v(\sigma - \sigma_i)}{RT} \qquad \text{(II.7)}$$

Mindel y Brown puntualizan que σ_i se incrementa con la deformación y es proporcional a la temperatura absoluta, **T**. Haward y Trackray [7], también utilizan una tensión interna para describir el comportamiento de la relación tensión - deformación y proponen que la tensión interna sea proporcional a la temperatura y a la deformación plástica a través de la función de Langevin.

Modelo de Fotheringham y Cherry

Fotheringham y Cherry [12] utilizan una tensión interna y consideran que sobre el amortiguador de Eyring actúa una tensión efectiva que está dada por la diferencia entre la tensión aplicada,

σ_a, y la tensión interna, o sea $\sigma = \sigma_a - \sigma_i$. Ellos proponen un modelo basado en un conjunto de procesos de Eyring cooperativos con la probabilidad de que un evento cooperativo, involucre la ocurrencia simultánea de n transiciones. O sea, consideran que n de los elementos activados, los cuales tienden a moverse cooperativamente, ocupan simultáneamente el mismo nivel de energía. Por lo tanto, la velocidad de deformación puede escribirse como:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \, e^{-(n \Delta H / R T)} \sinh^n \frac{V\sigma}{2RT} \qquad \text{(II.8)}$$

Según Fotheringham y Cherry, explican la fluencia polietileno considerando un valor de $n = 3$. En el caso del Polimetacrilato de metilo encuentran $n = 7$.

Modelo de Argon

Argon [13, 14, 6 (b)] explica el fenómeno de fluencia, desarrollando una teoría basada en que la deformación de un nivel molecular consiste en la formación de un par de escalones "kinks". El proceso unitario de deformación se observa en la Fig. II.2. En este modelo se considera que existe resistencia a la formación del doble escalón debido a la interacción elástica entre una cadena molecular y sus vecinas. O sea, en este modelo, en contraste al de Robertson [15], en donde se consideran sólo las fuerzas intramoleculares, se ponen en juego las fuerzas intermoleculares. El cambio de energía asociado con la formación del doble escalón se calculó modelándolos como si éstos fuesen lazos de disclinación de borde tal como fue propuesto por Li y Gilman [16], (Fig. II.3). La

energía de activación, entalpía estrictamente hablando, para la formación de un par de escalones moleculares bajo una tensión de corte τ está dada por:

$$\Delta H^{\bullet} = \frac{3\pi G\ \omega^2 a^3}{16(1-\nu)}\ [1-6.75(1-\nu)^{\frac{5}{6}}\ (\frac{\tau}{G})^{\frac{5}{6}}] \qquad \textbf{(II.9)}$$

donde **G** es el módulo de corte, ν la relación de Poisson, **a** es el radio molecular y ω el ángulo de rotación del segmento molecular, (Fig. II.4). La velocidad de deformación esta dada por:

$$\dot{\gamma} = \gamma_0\ \Omega\ C\ \nu_0\ \exp\ (-\frac{\Delta H^{\bullet}}{kT}) \qquad \textbf{(II.10)}$$

donde γ_0 es la deformación de corte en un volumen local $\Omega = \pi\ \mathbf{a}^2$ **Zeq** (Zeq es la longitud del segmento molecular en equilibrio), y **C** es la densidad volumétrica de segmentos potencialmente rotables.

Los resultados del modelo de Argon implican que en la fluencia no interviene la formación de un escalón en una única molécula sino que requiere el cambio cooperativo de varios segmentos moleculares adyacentes, o sea, el ancho del escalón es bastante mayor que el ancho de una molécula. El modelo de Argon es relevante para explicar los resultados a bajas temperaturas. En cambio, a altas temperaturas hay diferencias importantes entre los resultados experimentales y la teoría [13, 14, 6 (b)].

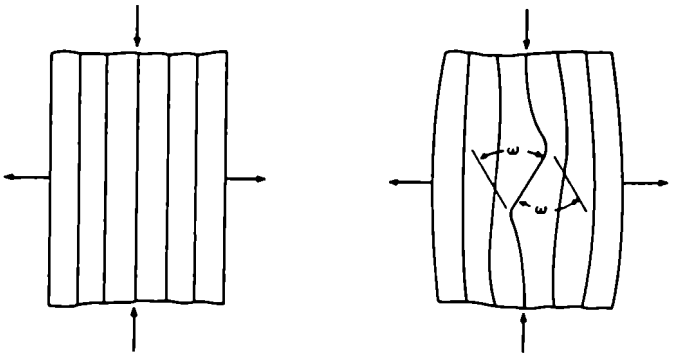


Figura II.2: Representación esquemática de un proceso unitario de deformación consistente en el "doblado" de un segmento molecular [6 (b)].

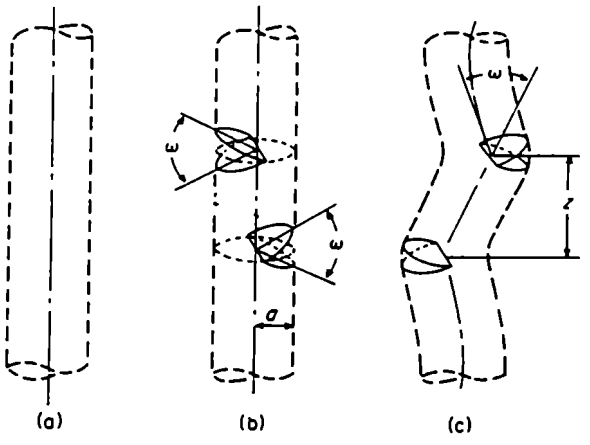


Figura II.3: Modelo de un par de escalones por un par de lazos de disclinaciones de borde: (a) perfil de la molecula en el medio elástico formado por las moléculas vecinas; (b) Corte y remoción de cuñas de ángulo ω; (c) Inserción de las cuñas en el lado opuesto y unión del material [6 (b)]

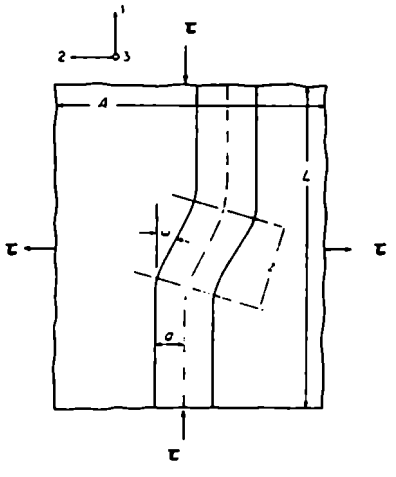


Figura II.4: Incremento en la deformación plástica por la formación de un par de escalones en la cadena polimérica [6 (b)].

II.2 Dislocaciones en polímeros amorfos

La tensión de corte necesaria para producir el comienzo de la deformación plástica en un material cristalino en ausencia de activación térmica, 0°K, puede calcularse usando la aproximación de Frenkel [17]. En ésta, se supone que la muestra sufre una deformación homogénea. El mecanismo plástico considerado para la fluencia de un monocristal es la traslación global de un plano de moléculas sometido a la interacción del plano molecular más cercano, el cual está situado a una distancia **a**. La barrera de energía de este proceso corresponde a la máxima interacción potencial entre estos planos. A este potencial se lo asumió como sinusoidal, con una longitud de onda igual a la distancia intermolecular, **b**, a lo largo de la dirección de deslizamiento y su pendiente a pequeñas deformaciones esta controlada por el módulo de corte **G**. La tensión crítica de fluencia así obtenida es $\tau_{max} = Gb/2\pi a$, o, en el caso de estructuras cristalinas usuales ($b \sim a$) $\tau_{max} \approx 0.15\ G$. La gran diferencia entre este resultado y los datos experimentales indicó el camino hacia la búsqueda de un mecanismo plástico diferente que culminó en la introducción del concepto de dislocación.

En materiales poliméricos, el modelo de Frenkel también puede aplicarse, pero con algunas restricciones [18]. Si bien, el concepto de plano molecular no es claro en un material desordenado, se observó que la deformación plástica permanece aproximadamente paralela al plano geométrico de máxima tensión de corte [18]. Además debido a que en los polímeros rígidos existe un orden de corto alcance, se puede definir una distancia intermolecular media

$\bar{b}$, a lo largo del eje de deformación, la que representa la longitud de onda del potencial aparente de interacción.

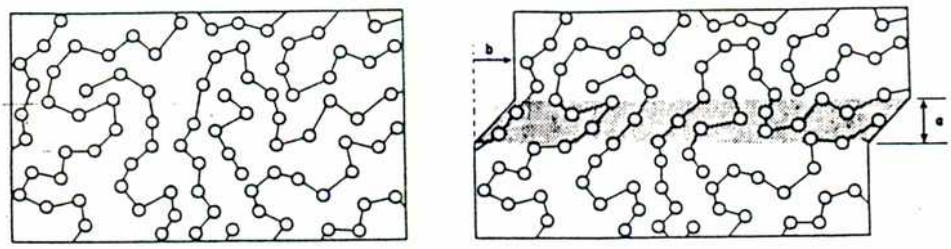


Figura II.5: Deformación de un material plástico asumiendo un deslizamiento total sobre un plano [18].

La tensión para la cual comienza la deformación plástica de muchos polímeros es del orden del resultado de Frenkel y ello mantuvo durante un tiempo la idea de que los polímeros deformaban por corte homogéneo. Sin embargo, este proceso debería ser insensible a los cambios de temperatura ya que resultaría improbable una activación térmica correlacionada sobre todas las moléculas del plano de deslizamiento y esto no se condice con los resultados experimentales.

Por ello se han propuesto varios modelos donde el mecanismo de deformación plástica es la multiplicación y/o la expansión de pequeñas regiones deformadas por corte mientras la matriz que las rodea está sólo sujeta a deformaciones elásticas [13, 14, 15, 19]. Cada región es una especie de "defecto cuasi-puntual" de volumen V_0 en el cual el cambio de conformación de la cadena molecular genera un incremento local de deformación de corte. La diferencia entre los modelos proviene del tamaño y forma de las regiones, el origen de las energías de formación y la interacción del defecto con la matriz que lo rodea.

Una hipótesis común a todos los modelos es la existencia de pequeñas regiones donde la resistencia a la deformación es débil.

Sin perder generalidad se supone que la zona deformada es un disco de pequeño espesor **e**. El desplazamiento relativo entre las caras de arriba y abajo del disco es $\mathbf{b}_D = \mathbf{e}.\delta\gamma_D$ donde $\delta\gamma_D$ es la deformación plástica local. El círculo alrededor del disco constituye una línea de discontinuidad en deformación y cualquier circuito cerrado, alrededor de esta línea, en el estado inicial exhibirá un defecto en su cierre $\mathbf{b}_D$ en el estado deformado [18]. Consecuentemente, El borde de las zonas de deformación localizada es topologicamente equivalente a un lazo de dislocación de vector de Burgers $\mathbf{b}_D$ en una estructura amorfa.

Es probable que las propiedades mecánicas de dichas zonas podrían ser deducidas sin introducir la noción de dislocaciones. Sin embargo, la gran ventaja es que las dislocaciones proveen una herramienta mecánica que ha sido muy desarrollada en la literatura de materiales metálicos. Además, el concepto de dislocación no fue inventado específicamente para la plasticidad cristalina. Originalmente Volterra [20, 21] introdujo este tipo de deformación singular en el caso de medios continuos.

Li [20, 21] analizó la topología mas probable de un defecto lineal en un arreglo amorfo de átomos o moléculas. Debido a las fluctuaciones de la estructura de corto alcance y de las distancias intermoleculares, el vector de Burgers **b** de la dislocación no puede ser considerado como un parámetro fijo. En contraste con un material cristalino, donde los planos de deslizamiento están intrínsecamente definidos y **b** está impuesto por la periodicidad de la red, el vector de Burger de una dislocación en una estructura

amorfa debe fluctuar de un lugar a otro tanto en magnitud como en dirección. Tal distribución estadística de desajustes estructurales fue descrito en 1914 por Somigliana [21]. La Figura II.6 muestra una representación en dos dimensiones de las dislocaciones de Volterra y de Somigliana.

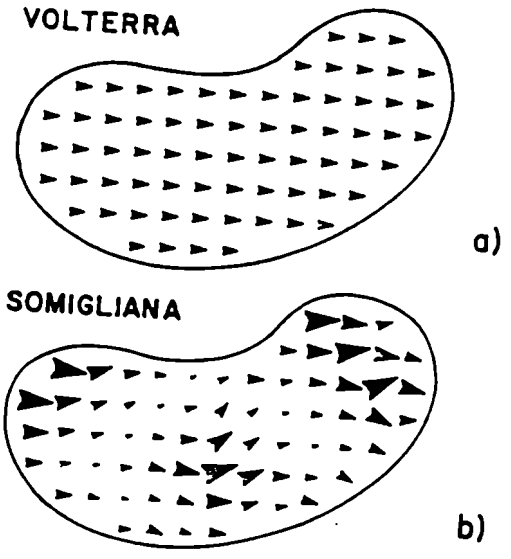


Figura II.6: Topología de una dislocación : (a) de Volterra, (b) de Somigliana

El vector de Burger de una dislocación de Somigliana no es completamente al azar. Siguiendo a Bowden y Raha [22], su amplitud media **<b>** debe ser del orden del tamaño de un monómero a fin de minimizar la energía de la dislocación. Además su orientación media debe ser paralela a la dirección de deformación para poder acomodar mejor la distorsión aplicada.

La cinética de tales defectos lineales fue analizada por Escaig [23] para interpretar la termodinámica de la plasticidad de

varios sistemas poliméricos [24]. Este autor modela a un lazo de dislocación de Somigliana como una dislocación de Volterra (con **b** = <**b**>) más un conjunto de lazos secundarios con un pequeño vector de Burger β el cual acomoda los desajustes locales debidos a las fluctuaciones de la estructura (Fig. II.7).

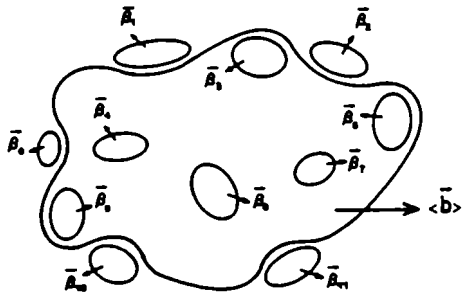


Figura II.7 : Representación de un defecto lineal en un sólido con una estructura fluctuante por la combinación de un lazo de dislocación medio <**b**> y pequeños lazos β que acomodan los desajustes moleculares [18].

El módulo <**b**> es estimado como la distancia de máxima aproximación entre dos cadenas, y β como el espaciado entre carbonos en la cadena principal. Ambos valores, obtenidos del orden de corto alcance indicado por la función distribución radial electrónica transformada de datos de Rayos X [25], resultan del orden de 0.5 nm para <**b**> en los polímeros vinílicos y del orden de 0.15 nm para β.

La cinética de deformación es así controlada por la formación de pequeños lazos β al frente de la dislocación principal <**b**>. Desde el punto de vista de la mecánica de dislocaciones, la situación es análoga a la que ocurre en los cristales donde la tensión

de Peierls es dominante; la nucleación de lazos β encuentra su análogo en la formación de un doble kink [23].

Este mecanismo es particularmente crítico cuando la dislocación principal debe cruzar un anudamiento (entanglement) de cadenas. En este caso debe crearse un lazo β cuyo diámetro es del orden del tamaño del anudamiento. Escaig modela a estos nudos físicos como una región esférica de radio $\mathbf{b}_{st}$ (elemento de cadena estadístico, [26]), donde $\mathbf{b}_{st}$ es la mínima distancia entre dos elementos de una misma cadena que están completamente al azar en dirección debido a las sucesivas rotaciones alrededor de los ángulos de valencia. Es decir el radio de la región esférica es el doble del elemento de cadena estadístico. La Fig. II.8 esquematiza la interacción de una línea de dislocación con la zona de anudamientos localizados.

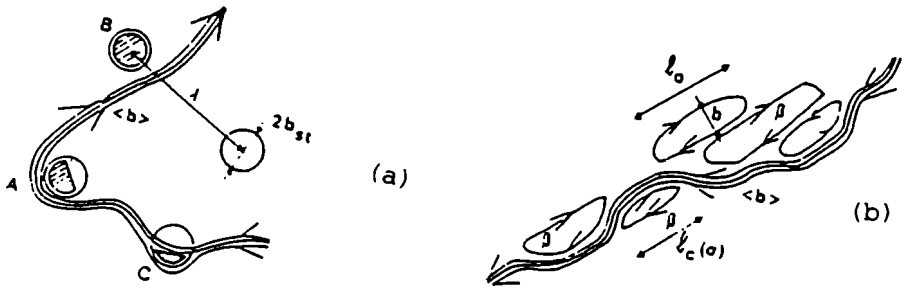


Figura II.8: Interacción de la dislocación con zonas de anudamientos localizados. (a) Caso en donde la distancia entre anudamientos, λ, es mucho mayor que el diámetro de los anudamientos ($\lambda >> 2\ \mathbf{b}_{st}$); (b) Caso $\lambda \leq 2\ \mathbf{b}_{st}$ [23].

Antecedentes de la aplicación de dislocaciones en la descripción de las propiedades mecánicas de un polímero amorfo

Bowden y Raha [22] fueron los primeros en aplicar la teoría de dislocaciones en la explicación del comportamiento de la tensión de fluencia en poliestireno y polimetacrilato de metilo. Éstos en 1973, basándose en un trabajo de Gilman de 1969 [27] introducen el concepto de dislocación en material amorfo para describir los procesos de fluencia y calculan la energía térmica necesaria para la nucleación de una región deformada (análoga a un lazo de dislocación), para una dada tensión. Aplican la teoría a polimetacrilato de metilo, poliestireno y cloruro de polivinilo. Argon [13] y luego Argon y Bessonov [14] conciben al polímero como un conjunto interpenetrado de cadenas moleculares enhebradas entre sí al azar, produciendo inicialmente una distribución isotrópica de orientaciones de los segmentos moleculares. Proponen que una rotación, de segmentos moleculares pequeños, desde su orientación, inicial, a la dirección paralela a la de tensión aplicada (formación de un kink) es lo que produce deformación local. Si bien Argon no introduce una analogía con un lazo de dislocación, para calcular el cambio en la energía intermolecular, energía asociada con el doble kink en las moléculas, modela el campo de desplazamiento del doble kink por dos lazos de disclinación de borde extendiéndose sobre el diámetro molecular, de acuerdo con lo propuesto por Li y Gilman [16]

En 1984 Escaig [23], basándose en los modelos propuestos hasta ese momento para describir la deformación no-elástica en un polímero vítreo [22, 15, 13, 14] asume la existencia y crecimiento de defectos locales en el arreglo de las cadenas en el polímero

deformado. Concluye que la deformación no-elástica no está distribuida sobre la totalidad de la interfase de deslizamiento sino que está mas confinada. Introduce el defecto lineal como el límite entre la parte de la interfase que sufre deslizamiento y la que no.

Escaig [23] afirma que las dislocaciones en un polímero son del tipo de Somigliana en forma similar a lo que ocurre en los vidrios metálicos [20, 21], o sea son dislocaciones, con un vector de Burger, **b**, variable a lo largo de la línea. Considera que una dislocación de Somigliana puede ser representada como una dislocación de Volterra [20, 21], a la que se le asocia un vector de Burger promedio, más pequeños lazos de dislocación, muy localizados, con **b** mucho menores que el tomado para la dislocación de Volterra.

La idea de la aplicación de un lazo de dislocación tal cual la proponen Bowden y Raha fue utilizada recientemente por Frounchi y colaboradores [28] en la descripción del comportamiento de fluencia en resinas.

A diferencia de las ideas de Bowden [22], Argon [13] y Escaig [23], la escuela francesa utiliza analogías topológicas con lazos de dislocación en la explicación del comportamiento anelástico lineal de un polímero amorfo. Dicha analogía forma parte de la teoría de defectos cuasi-puntuales, la que fué desarrollada por Perez [29] en 1986, y continúa aplicándose a la fecha como lo muestran numerosos trabajos en los últimos años [3, 30 - 38].

II.3 Teoría de defectos cuasi puntuales

El objetivo principal de la teoría de defectos cuasi-puntuales [29 - 31] es interpretar, sobre bases físicas, el comportamiento anelástico lineal de los polímeros amorfos entre el estado vítreo y el estado tipo goma. En forma resumida, el modelo introduce el concepto de "defecto" y las propiedades reológicas son obtenidas como resultado de la nucleación de microdominios de corte (**Smd**) en estos defectos en un tiempo t_1, seguido por su expansión mediante movimiento difusivo inducido por tensión hasta que los bordes de dos **Smd** vecinos colapsan y se aniquilan en un tiempo t_2. Ambos fenómenos son relacionados, usando el concepto de movimiento molecular correlacionado, con un único tiempo característico con significado físico.

En los párrafos siguientes se darán mayores precisiones sobre los mecanismos de este modelo porque el mismo constituye la base del modelo anelástico no lineal propuesto en esta tesis.

Los autores entienden a un polímero como un apilamiento compacto de monómeros, cuya rigidez está dominada por fuerzas intermoleculares, en donde podrían existir algunos sitios desordenados. A $T > Tg$, estos sitios son continuamente redistribuidos debido a fluctuaciones térmicas pero a $T < Tg$, ellos son congelados. Tales sitios, en concentración C_d, se denominan "defectos".

La concentración de defectos, se define como: $C_d = N\ (V_d\ /\ V_o)$ donde **N** el número de defectos V_d su volumen y V_o el de la muestra [31]. Cuando el sistema está en equilibrio termodinámico a $T > Tg$, C_d crece con la temperatura obedeciendo a una distribución de

Boltzmann [31]. es decir:

$$C_d = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta S_f/k)\ \exp(\Delta H_f/kT)} \qquad \textbf{(II.11)}$$

donde ΔS_f y ΔH_f son respectivamente, la entropía y la entalpía de formación de un defecto.

Las moléculas o segmentos moleculares que se encuentran dentro del defecto son los primeros en reagruparse en otra configuración bajo la aplicación de una tensión. Los movimientos localizados y correlacionados de tales segmentos son los responsables de las relajaciones secundarias y estructurales que pueden ser observadas experimentalmente en el comportamiento anelástico lineal de todo tipo de materiales amorfos [39, 40].

Es de interés describir con mayor detalle el concepto de Smd introducido por estos autores. Consideremos el "defecto" ocupando un volumen esférico en el interior de una probeta. Independientemente del estado de tensiones externo sobre la muestra siempre existirá un plano de la misma donde habrá una tensión de corte máxima. Indicaremos con **S** a dicho plano. Si la superficie cerrada **Σ** delimita el volumen del defecto entonces la intersección de **Σ** con **S** define la curva $\mathbf{C_n}$. Cuando la tensión aplicada sobre **S** aumenta suficientemente una deformación de corte se nuclea en la zona delimitada por $\mathbf{C_n}$. Luego, $\mathbf{C_n}$ separa la parte de **S** deformada de la no deformada (Fig II.9), es decir, la curva $\mathbf{C_n}$ constituye una línea de discontinuidad en deformación y, consecuentemente, es topológicamente equivalente a un lazo de dislocación. Perez y colaboradores modelan a $\mathbf{C_n}$ como una dislocación del tipo de

Somigliana.

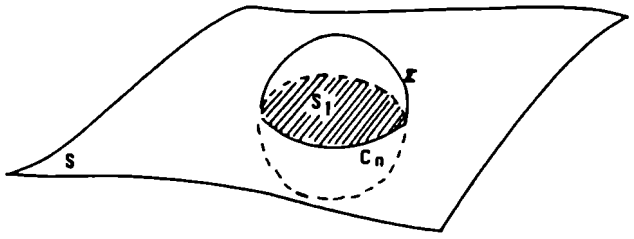


Figura II.9: Representación esquemática de un "defecto". La curva C_n representa la línea de discontinuidad [28].

El interior de C_n es denominado por los autores un **Smd**. Es decir, nuclear un **Smd** es equivalente a nuclear la dislocación C_n.

El movimiento molecular cooperativo responsable de la nucleación de C_n es considerado térmicamente activado con un tiempo medio t_1. Cuando la tensión es retirada, el defecto recupera su configuración previa y este mecanismo tiene un comportamiento anelástico.

Ahora bien, si la tensión se aplica durante tiempos mayores que t_1 otro fenómeno debe ser considerado, esto es, la expansión del **Smd**, lo que es equivalente a la expansión del lazo de dislocación C_n.

Siendo C_n una dislocación de Somigliana, es decir un defecto sesil, entonces su expansión necesita un mecanismo difusional. Luego, ese mecanismo necesitará de un tiempo medio t_2 para aniquilar defectos.

Siguiendo estas hipótesis, el número de defectos **n(t)** que da lugar a un **Smd** a un tiempo **t**, obedece a la siguiente

ecuación [31, 41]:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{n(t)-n(\infty)}{t_1} + \frac{n(0)-n(t)}{t_2} \qquad \textbf{(II.12)}$$

donde **n(t) = n(0)** a **t** = 0, momento en que se aplica la tensión y **n(∞)** es la población de equilibrio de defectos activado a una cierta tensión σ. El primer término del lado derecho de la ec.(II.12) da la velocidad de nucleación de **Smd** y el segundo término corresponde a la velocidad de aniquilación de los **Smd**.

La aniquilación del **Smd** devuelve el defecto a su estado previo y es capaz de nuclear un nuevo **Smd**. La ec.(II.12) no considera la modificación de $\mathbf{t_1}$ como consecuencia de la expansión del **Smd**.

Los autores utilizan una teoría de movimientos correlacionados debida a Palmer y otros [42] para proponer una dependencia temporal para $\mathbf{t_1}$, esta es:

$$t_1(t) = t_{max}^{(1-\mu_1)} t^{\mu_1} \qquad \textbf{(II.13)}$$

Con esta expresión se intenta considerar desde el movimiento molecular primario que induce movimientos correlacionados dando lugar primero a la nucleación del **Smd**, hasta su expansión; todo el proceso con una duración $\mathbf{t_{max}}$. El coeficiente $0 < \mu_1 < 1$ es un parámetro estructural que caracteriza la correlación entre los diferentes movimientos atómicos.

El tiempo $\mathbf{t_{max}}$ podría ser igual a $\mathbf{t_2}$, el tiempo necesario para aniquilar los **Smd** vecinos, sin embargo los autores proponen que los

movimientos correlacionados siguen aún durante el proceso de aniquilación y proponen una dependencia temporal para t_2 similar a aquella de t_1, es decir:

$$t_2(t) = t_{max}^{(1-\mu_2)} t^{\mu_2} \qquad \textbf{(II.14)}$$

De esta manera los tiempos de relajación quedan vinculados entre sí a través de t_{max} y dos factores, μ_1 y μ_2, correspondientes a dos tipos diferentes de movimientos correlacionados.

El reemplazo en la ecuación (II.12) de t_1 y t_2 por los $t_1(t)$ y $t_2(t)$ obtenidos de las ecs.(II.13) y (II.14), conduce a una ecuación no fácil de integrar. Los autores proponen una simplificación para $t_2(t) > t_1(t)$ y obtienen la adaptabilidad **J(t)** [43] dada por la siguiente expresión:

$$J(t) = \frac{1}{G_1} + A\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{1-\mu_1}\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^{1-\mu_1}\right)\right] + \frac{A}{1-\mu_2}\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^{1-\mu_2} \qquad \textbf{(II.15)}$$

donde G_1 es el módulo no relajado o el módulo a frecuencia infinita [43]; $\mathbf{A} = \alpha\ \Delta\gamma\ 0.5\ v_a\ V_d\ N_0$ con 0.5 el factor de Schmid, V_d el volumen del **Smd**, N_0 el número de defectos por unidad de volumen, es decir, $N_0\ V_d = C_d$ y α una constante [31, 41].

El comportamiento dinámico puede obtenerse calculando la transformada de Fourier de **J**(t),

$$J^*(i\omega) = \frac{1}{G_1}\left[1 + H(i\omega t_{mr})^{-h} + (i\omega t_{mr})^{-p}\right] \qquad \textbf{(II.16)}$$

donde

$$p = 1-\mu_1$$
$$h = 1-\mu_2$$

$$t_{mr} = \left(\frac{AG_1}{k}\right)^{-\frac{1}{p}} t_{max} \qquad \text{(II.17)}$$

$$H = p^{h/p}\, h^{-1}\, (AG_1)^{1-h/p}$$

El comportamiento dinámico en función de la temperatura se obtiene a partir de especificar una dada variación para t_{mr}. Los autores proponen que a $T < Tg$,

$$t_{mr} = \left(\frac{AG_1}{p}\right)^{-1/p} t_0 \exp\left(\frac{U}{pkT}\right) \qquad \text{(II.18)}$$

donde t_0 es el tiempo característico para el movimiento de un monómero.

Puede observarse que cuando $p \to 1$, es decir $\mu_1 \to 0$, se obtiene el tiempo de relajación más corto, esto es el tiempo de relajación de un monómero sin que la materia que lo rodea sea sensible a dicho movimiento. A medida que $p \to 0$, es decir $\mu_1 \to 1$, el movimiento primario induce numerosos movimientos correlacionados y el tiempo de relajación promedio t_{mr} crece.

Cabe notar que en la ec.(II.16) está la información sobre la fricción interna F_I, dado que $J^*(i\omega) = J' - iJ''$, $F_I = J''/J'$ resulta:

$$F_I = \frac{H(\omega t_{mr})^{-h}\, Sen(\frac{h\pi}{2}) + (\omega t_{mr})^{-p}\, Sen(\frac{p\pi}{2})}{1 + (\omega t_{mr})^{-h}\, Cos(\frac{h\pi}{2}) + (\omega t_{mr})^{-p}\, Cos(\frac{p\pi}{2})} \qquad \textbf{(II.19)}$$

Finalmente, es importante mencionar que Muzeau y colaboradores [37], cuando realizan mediciones de calorimetría diferencial de barrido y de fricción interna en Polimetacrilato de metilo sometido a diferentes tratamientos térmicos, observan la presencia de una relajación estructural α' a temperaturas menores que **Tg** la que modifica la ladera izquierda de la relajación α. Los autores han mostrado que dentro del marco de la teoría de defectos cuasi-puntuales dicha relajación estructural es consecuencia de una concentración de defectos en el material superior a la de equilibrio termodinámico. Obsérvese que el tiempo de relajación molecular t_{mr} es una función de la concentración de defectos a través del parámetro **A** es decir t_{mr} puede reescribirse como:

$$t_{mr} = \left(\frac{1}{C_d}\right)^{1/p} \frac{1}{D} \exp\left(\frac{U}{pkT}\right) \qquad \textbf{(II.20)}$$

donde $D = (p\ /\alpha\ \Delta\gamma\ f\ G_1)^{1/p}\ t_0$

De acuerdo con Muzeau y colaboradores la concentración de defectos evoluciona hacia su valor de equilibrio aún a $T < Tg$. Estas modificaciones en el valor C_d implican modificaciones de t_{mr} con la temperatura mas allá del término exponencial y da como

resultado un "falso" pico en la ladera izquierda de la relajación α.

Referencias

1. F. Povolo y S.N. Goyanes, *Polymer j*, **26**, 1054, (1994).
2. F. Povolo y O.A. Lambri, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 161, (1995).
3. R.Quinson, J.Perez, Y.Germain, y J.M.Murraciole, *Polymer*, **36 N°4**, 745, (1995).
4. H.Eyring, *J.Chem. Phys.*, **4**, 283, (1936)
5. S.Glasstone, K.J.Caidler and H. Eyring, "The theory of rate processes", Mc Graw-Hill, New York, (1941).
6. I.M.Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", John Wiley & Sons, New York, (1990). (a) Cap.9; (b) Cap.11.
7. R.N.Haward y G. Thackray, *Proc. Roy. Soc. A*, **302**, 453, (1968).
8. T.E.Brady and G.S.Y. Yeh., *J. Appl. Phys*, **42**, 4622, (1971).
9. M.J.Mindel and N.Brown., *J. Mater. Sci.*, **8**, 863, (1973)
10. O.D.Sherby and J.E.Dorn., *J. Mech. Phys.* Solid, **6**, 145, (1958).
11. I.M.Ward., *J. Mater. Sci.*, **6**, 1397, (1972).
12. D.G.Fotheringham and B.W.Cherry, *J. Mater. Sci.*, **13**, 951, (1978).
13. A.S.Argon, *Phil. Mag.*, **28**, 839, (1973).
14. A.S.Argon, and M.I. Bessonov, *Phil. Mag.*, **25**, 917, (1977)
15. R.E.Robertson, *J.Chem. Phys.*, **44**, 3950, (1966).

16. J.C.M.Li and J.J.Gilman, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4248, (1970)

17. J.Frenkel, *Z. Physik*, **37**, 572, (1926)

18. C. G' sell, "Strength of Metals and Alloys". Eds H. J. Mc. Queen, J.P.Bailon, J.I.Dickson, J.J.Jonas and M.G.Akben. Pergamon, Oxford, 1986. Pag.1943.

19. N.Brown, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2241, (1983).

20. J.C.M.Li en *Dislocation Theory,* "Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials". Les editions de Physique, Paris, Francia (1982). Pag.29

21. J.C.M.Li en *Micromechanisms of Deformation and Fracture,* "Metallic Glasses". American Society for Metals, (1976). Pag.225.

22. P.B.Bowden and S.Raha, *Phil. Mag.*, **29**, 149, (1974)

23. B. Escaig, *Polymer Engineering and Science*, **24**, N°10, 737, (1984).

24. J.P.Cavrot, J.Haussy, J.M.Lefebvre y B.Escaig, *Mat. Sci. Eng.*, **36,** (1978), 95.

25. J.R. Fitzpatrick y B.Ellis, "The Physics of Glassy Polymers", Ed. R.N. Haward, p. 142-144, Appl. Sci. Publ. London (1973)

26. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers" Mir Publisher, Moscow, (1978), Cap.4

27. J.J.Gilman "Physics of Strength and Elasticity. Ed. A.S.Argon (M.I.T. Press), (1969), pag.3

28. M.Frounchi, R.P.Chaplin y R.P.Burford, *Polymer*, **35 N°14**, 2985, (1994).

29. J.Perez, *Revue Phys. Appl.*, **21**, 93, (1986).

30. J.Y.Cavaille, J.Perez and G.P.Johari, *Physical Review B*, **39 N°4**, 2411, (1989)

31. J.Perez, J.Y.Cavaille, S.Etienne and C. Jourdan, *Revue Phys. Appl.*, **23**, 125 (1988).

32 J.Perez, *Polymer*, **29**, 483, (1988).

33 E. Muzeau and J.Perez, *Materials Science Forum* **119-121**, 511, (1993).

34 J.Perez, *Materials Science Forum* **119-121**, 809, (1993).

35 E.Muzeau, J.Y.Cavaille, R.Vassoille, J.Perez, and G.P.Johari, *Macromolecules*, **25**, 5108, (1992).

36. N. Ouali, M.B.M. Mangion and J.Perez, *Phil. Mag. A*, **67 N°4**, 827, (1993).

37. E. Muzeau, G.Vigier, R.Vassoille y J.Perez, *Polymer*, **36 N°3**, 611, (1995).

38. M.B.M.Mangion, J.Y.Cavaille y J.Perez, *Phil. Mag.*, **66**, 773, (1992).

39. G.P. Johari, *J.Chem. Phys.*, **58**, 1766, (1973).

40. G.P. Johari y M. Goldstein, *J.Chem. Phys.*, **53**, 2372, (1970).

41. J.Perez, *Acta metall.*, **32**, 2163, (1984).

42. R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrehams y P.W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 958, (1984).

43. J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers". Ed John Wiley & Sons, Inc., New York, (1980). Caps.1 y 2.

III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El objetivo del presente trabajo requería construir un dispositivo experimental que permitiese la caracterización mecánica dinámica del material en un amplio rango de temperaturas y amplitudes de deformación.

III.1 Pautas de diseño y descripción del dispositivo experimental

En vista de los antecedentes de los trabajos realizados en materiales metálicos [1] y poliméricos [2], en particular los realizados por Povolo y colaboradores [3, 4] en elastómeros, se opto por construir un dispositivo basado en el uso de un oscilador compuesto de tres componentes **OC3**, similar al empleado por Marx [5].

En el diseño del montaje del **OC3**, se tuvo en cuenta que de acuerdo a la geometría uniaxial del sistema *cristal piezoeléctrico - cristal piezoeléctrico - muestra*, el dispositivo debería poseer una simetría cilíndrica a efectos de lograr un entorno isótropo sobre la muestra.

La Fig. III.1 muestra una fotografía del dispositivo experimental. Éste puede dividirse en cuatro partes fundamentales:

a) Oscilador compuesto de tres componentes

b) Sistema de calefacción y medición de temperaturas

c) Sistema de montaje del oscilador compuesto

d) Sistema de excitación y detección manejado por PC

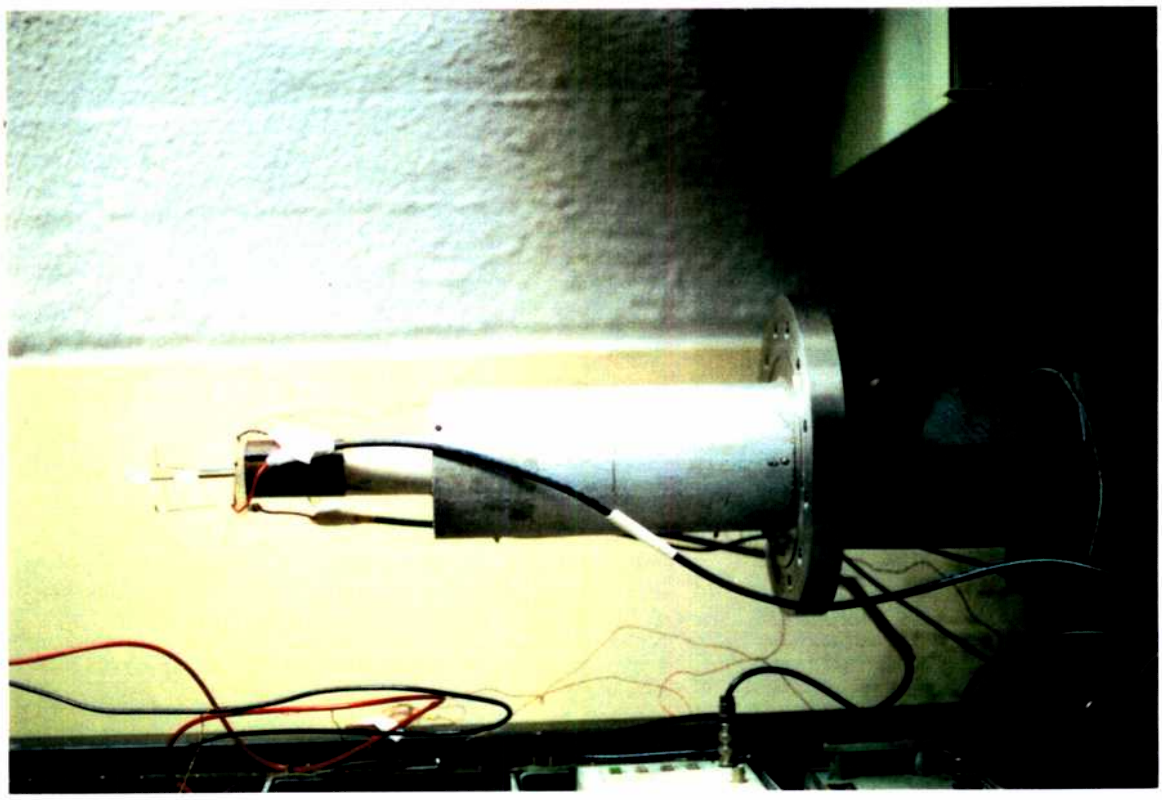


Figura III.1: Fotografías del dispositivo experimental

III.1.1 Construcción del oscilador compuesto de tres componentes. Conjunto permanente.

Funcionamiento del OC3

La técnica del oscilador compuesto de tres componentes fue introducida por Marx en 1951 [5]. Consiste, básicamente, de tres componentes (un cristal piezoeléctrico excitador, un cristal piezoeléctrico detector y la muestra) cada una de las cuales está cortada para resonar a una frecuencia específica (en este trabajo a 50 kHz) en vibraciones longitudinales. El cristal excitador actúa como fuente de vibración. Al aplicarle a éste una cierta diferencia de potencial de frecuencia **f**, se desarrolla una presión piezoeléctrica de la misma frecuencia, generando a través del oscilador compuesto una onda elástica longitudinal. El piezoeléctrico detector, transforma la respuesta mecánica del sistema en una señal eléctrica. La señal que éste entrega es proporcional a la máxima amplitud de deformación vibracional. La relación entre la tensión aplicada sobre los electrodos del cristal excitador y la que se recoge en los electrodos del piezoeléctrico detector es proporcional a la fricción interna.

En este tipo de técnica de medición, las propiedades mecánicas dinámicas de la muestra se obtienen por diferencias entre las propiedades de lo que se denomina "conjunto permanente" (el sistema sin la muestra adherida) y con la muestran adherida. Una vez calibrado el conjunto permanente, es decir conocido su valor de fricción interna $\mathbf{F_c}$ y su frecuencia de resonancia $\mathbf{f_c}$, la fricción interna, el módulo de almacenamiento y la amplitud de deformación

de la muestra se pueden determinar de la medición de tres cantidades: La tensión de excitación: **Vd**, la tensión respuesta o tensión medida en el cristal detector **Vg**, y la frecuencia de resonancia del sistema $\mathbf{f_t}$.

La frecuencia de resonancia del conjunto permanente, f_c se obtiene como la frecuencia para la cual la tensión detectada, Vd, es máxima. Su fricción interna F_c está dada por [3]:

$$F_c = \Delta f \ / \ f_c \qquad \textbf{(III.1)}$$

donde **Δf** es la diferencia entre las frecuencias para las cuales la señal de detección, **Vg**, es 3dB menor que para $\mathbf{f_c}$.

La fricción interna del sistema total se calcula como [5]:

$$F_t = \alpha (Vd \ / \ Vg) \qquad \textbf{(III.2)}$$

donde la constante de proporcionalidad "α" se determina experimentalmente como el cociente entre $\mathbf{F_c}$ y la relación **Vd/Vg** medida en resonancia para el conjunto permanente [5].

La amplitud de deformación de todas las componentes del sistema es una función lineal de la tensión del detector. La deformación en la muestra se puede calcular como [5]:

$$\epsilon = \beta \ Vg \qquad \textbf{(III.3)}$$

donde β depende del sobretono mecánico y puede ser determinado experimentalmente a partir de mediciones del conjunto permanente

de acuerdo a [5]:

$$\beta = \frac{Vd}{Vg} \frac{1}{f_c\, l_s} \sqrt{\frac{1}{2\, m_c\, f_c\, R\, F_c}} \qquad \textbf{(III.4)}$$

donde **R** la resistencia ohmica equivalente del sistema, y $\mathbf{l_s}$ la longitud de la muestra.

La fricción interna de la muestra $\mathbf{F_s}$ se puede calcular como [6]:

$$m_s f_s F_s = m_t f_t F_t - m_c f_c F_c \qquad \textbf{(III.5)}$$

donde $\mathbf{m_s}$, $\mathbf{m_c}$, $\mathbf{m_t}$ y son respectivamente las masas de la muestra, del conjunto permanente y del sistema total y $\mathbf{f_s}$ es la frecuencia de resonancia libre de la muestra y esta dada por [6]:

$$m_s f_s^2 = m_t f_t^2 - m_c f_c^2 \qquad \textbf{(III.6)}$$

El módulo de Young de almacenamiento de la muestra, $\boldsymbol{E_s'}$ esta dado por [7, 8]:

$$2 l_s f_s = \sqrt{\frac{E_s'}{\rho_s}} \left(1 - \frac{F_s}{8}\right) \qquad \textbf{(III.7)}$$

donde ρ_s es la densidad del material de la muestra. $\boldsymbol{E_s'}$ en el caso de amortiguamiento pequeño, $\mathbf{F_s} << 1$, se reduce a la conocida expresión [7, 8]:

$$E_s' = v_s^2 = (2\, l_s\, f_s)^2\, \rho_s \qquad \textbf{(III.8)}$$

Nótese que a partir de ésta ecuación, si se conoce la dependencia con la temperatura de f_s, se obtiene en forma inmediata la de dependencia de E_s'.

Construcción del OC3

El oscilador compuesto de tres componentes (**OC3**) construido consiste en dos cristales piezoeléctricos de cuarzo-α idénticos (uno usado como excitador y el otro como detector), una barra de transmisión también de cuarzo y la muestra a ensayar.

Los cristales piezoeléctricos utilizados consisten en prismas de cuarzo α de 5 mm x 5 mm de sección transversal y 56,4 mm de longitud, cortados para resonar a 50 kHz en vibraciones longitudinales. Fueron fabricados por Bliley Electric Company, los que garantizaron un factor de calidad, Q, no inferior a 10^4. Se construyó un montaje auxiliar que permitía medir la frecuencia de resonancia de cada uno de los cristales piezoeléctricos.

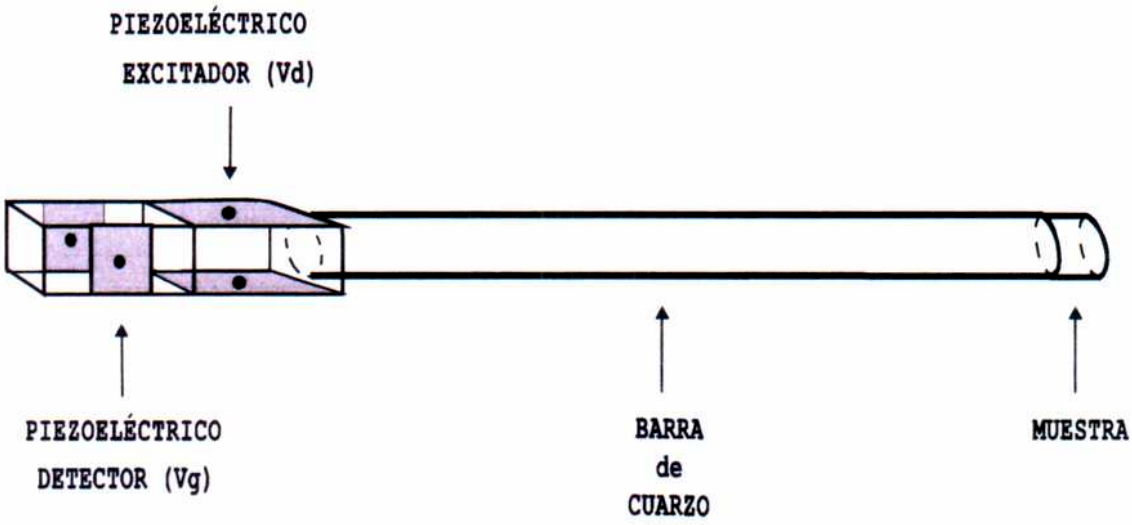
Se eligieron dos cristales tal que sus frecuencias de resonancia difiriesen en menos de 0.1 Hz, y se los adhirió en un extremo usando un cemento de contacto adecuado, o sea: resistente en las temperaturas de trabajo, que forme una película lo más delgada posible de forma de no introducir errores en la medición y que sea de fácil aplicación. Previamente se había colocado, con un hisopo, adhesivo en uno de los extremos de uno de los cristales y no se había observado cambio alguno ni en su frecuencia de resonancia ni en su factor de calidad, para temperaturas entre ambiente y 460 K. Los piezoeléctricos se colocaron de forma tal que sus ejes eléctricos sean perpendiculares. Los electrodos del transductor usado como detector, que originalmente se extendían a lo

largo de todo el cristal, se fueron reduciendo hasta lograr que solo se extiendan sobre sus dos tercios centrales a fin de asegurar que no existía acople electromecánico entre ellos [5][1]. Al conjunto de los dos cristales se le pegó una barra de cuarzo usada como barra de transmisión de longitud igual a un número entero de media longitud de onda de la frecuencia especificada por los piezoeléctricos, con el fin de poder variar la temperatura de la muestra sin modificar significativamente la de los cristales. La barra utilizada es de 229.5 mm de longitud y 3.55 mm de diámetro. Se eligió cuarzo como material de la barra debido a que éste posee un bajo coeficiente de dilatación térmica y un valor de fricción interna muy inferior al de cualquier polímero. Por lo tanto es un material adecuado para utilizarlo como extensómetro. Al conjunto de los dos transductores mas la barra de transmisión se lo denominó "conjunto permanente" dado que una vez construido no sufre ninguna modificación. Finalmente, se le adhirió al conjunto permanente la muestra a ensayar quedando construido el oscilador compuesto de tres componentes. Una fotografía y un esquema del mismo se puede ver en la Fig. III.2.

Antes de pegar cada una de las partes del OC3 se verificó, como en el caso de un sólo cristal, que el agregado de adhesivo no perturbaba al sistema.

---

[1]Dado que la tensión entregada por el piezoeléctrico detector es proporcional a la longitud de los electrodos, en el primer OC3 que se construyó, se redujo los electrodos en sólo un 10% y se observó que, para a partir de una tensión de 70 V era imposible medir.



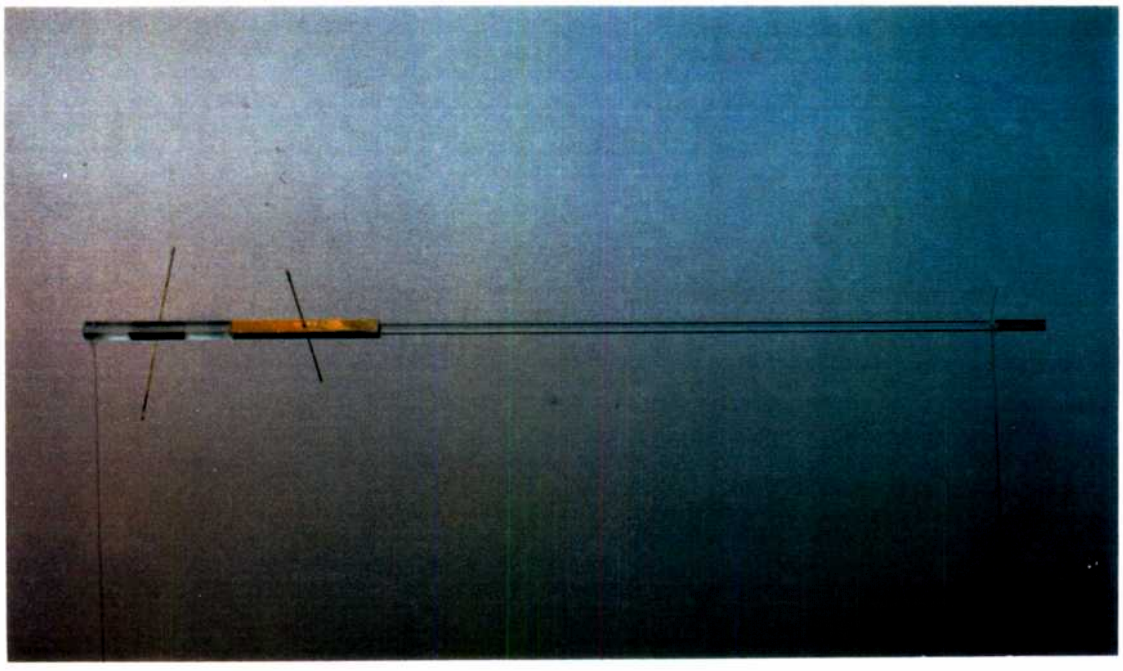


Figura III.2: Esquema y fotografía del oscilador compuesto de tres componentes

III.1.2 Sistema de regulación y medición de temperatura

Construcción del horno

Se construyó un horno vertical a resistencia de la siguiente manera: sobre un tubo de material cerámico refractario (alúmina de alta pureza recristalizada), se arrolló, externamente, un bobinado calefactor (alambre de Nicrome de 0,5 mm de diámetro). A este bobinado se lo protegió con un cemento refractario de base alúmina (alúmina y plastificadores). Se colocó dicho tubo dentro de otro tubo, en este caso de cemento, y se rellenó el interior con un material aislante térmico, Vermiculita en grano (mineral de alto contenido de mica y de muy baja conductividad térmica). Esto permitió reducir el gasto de potencia y lograr estabilidad en temperatura.

La forma del bobinado calefactor es una función de la geometría del horno y de la temperatura a la que se desea llegar. El cálculo detallado del bobinado construido, en función de dichas variables, figura en el *Apéndice 1*.

Medición del gradiente del horno

Medir el gradiente de un horno significa conocer la distribución espacial de temperaturas dentro del mismo para una dada potencia suministrada. Éste se obtuvo moviendo la punta caliente de una termocupla de Hierro - Constantan, a la que se envainó en un tubo de vidrio a fin de centrarla en el horno, a lo largo del bobinado. Se encontró que para temperaturas entre ambiente y 525 K, medidas en la longitud media, podía definirse un plateau de 4 cm (zona con diferencias de temperaturas no superior al 0,5 K), ubicado entre 2.5 cm por debajo del punto central del horno y 1,5 cm

por encima de éste.

Control y medición de temperaturas. Diseño de un sistema testigo

El horno es controlado por un regulador de temperatura, del tipo PID (proporcional - integral - derivativo), que lo mantiene a ± 0.5 K de la temperatura deseada. La termocupla de regulación censa en todo instante la temperatura del horno e informa al regulador de la misma. El regulador compara la señal enviada por la termocupla con una señal, programada a la temperatura de trabajo deseada, y en función de la diferencia entre ambas envía mayor o menor potencia al horno[2].

El sensado de la temperatura de la muestra en un principio se realizó mediante dos termocuplas de Hierro - Constantan ubicadas en aire lo mas cerca posible de los extremos de la muestra, dado que era imposible colocarlas sobre la misma porque esto crearía dos puntos fijos y perturbaría la medición.

Sin embargo dado que el polímero es un mal conductor térmico, sensando de esta manera era difícil asegurar la homogeneización térmica en la muestra y la "verdadera" temperatura a la que se encontraba. Por lo tanto se diseño y construyó un sistema testigo. La idea de este sistema fue sensar la temperatura en una probeta de material y dimensiones idénticas a la a estudiar. A dicha muestra se le realizaron dos agujeros, uno en cada extremo en los que se colocaron las dos termocuplas de sensado de temperatura. Para imitar las condiciones térmicas de la muestra a ensayar, la probeta testigo se pegó a una barra de cuarzo idéntica a la usada

---

[2]Dado que el regulador fue armado por S.N.Goyanes hubo que calibrarlo (determinar la equivalencia entre mV y K).

como barra de transmisión. Las termocuplas empleadas fueron Hierro - Constantan de 0.1 mm debido a su alta sensibilidad y bajo costo.

La Fig. III.3 muestra una fotografía del sistema testigo.

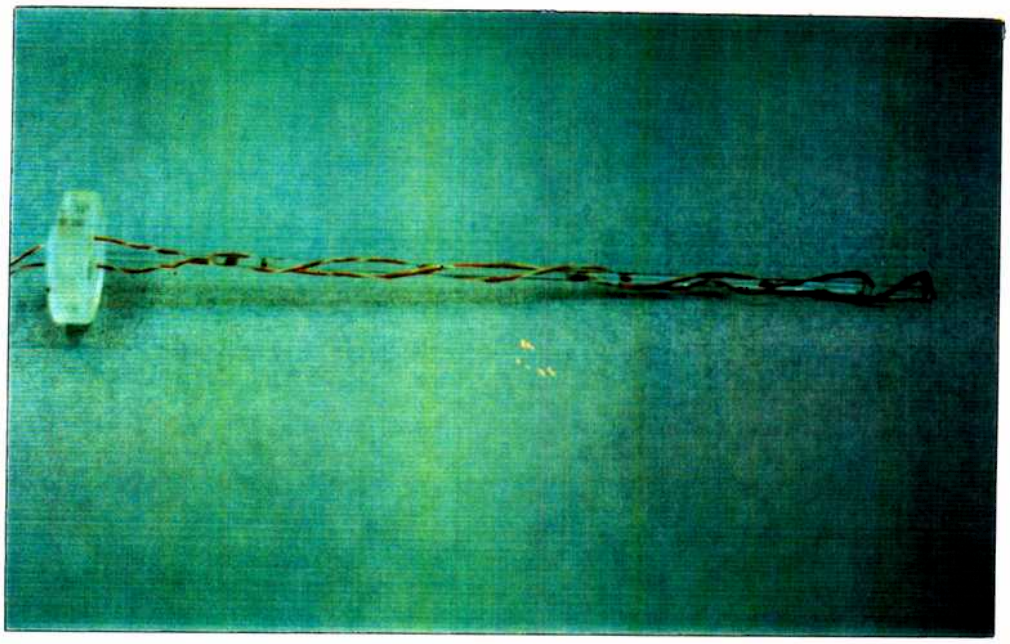


Figura III.3: Fotografía del sistema testigo

A fin de garantizar que la temperatura medida en la muestra testigo era idéntica a la temperatura a la que se encontraba la

muestra a ensayar, se adhirió al conjunto permanente, una muestra del material a estudiar y a ésta se le realizaron dos agujeros en donde se colocaron otras dos termocuplas. Se midió la temperatura en ambas muestras desde ambiente hasta 460 K pudiéndose verificar que las temperaturas coincidían y eran estables dentro de ± 0.5 K.

Cabe mencionar que este sistema de sensado sobre una muestra testigo es único en la literatura.

Las señales enviadas por las termocuplas se conectaron en paralelo a un registrador X-t y a dos multímetros de 5 1/2 dígitos durante toda la experiencia. De este modo no sólo se conoce el valor sino que se observa la estabilidad térmica en la muestra durante todo el ensayo. Las juntas de referencia se mantuvieron a 273 K durante todo el ensayo. Esto se logró colocándolas dentro de un termo con una mezcla de agua e hielo.

III.1.3 Sistema de montaje del oscilador compuesto

El montaje directo del oscilador compuesto dentro del horno tal cual se había construido traía problemas en estabilidad de la temperatura con el tiempo. Por lo tanto se decidió reducir el diámetro del tubo de alúmina (horno) y cerrarlo a fin de mejorar el gradiente térmico y disminuir los efectos de convección del aire. Se colocó, dentro del horno, un tubo de pirex cuyo diámetro interior era suficiente para albergar a los sistemas original y testigo.

La Fig. III.4 muestra un esquema del montaje del OC3 conjuntamente con el del sistema testigo. El sistema original (conjunto permanente + muestra a ensayar) se sostiene desde arriba por un

soporte solidario al tubo de alúmina, en cuya parte inferior se había arrollado la resistencia del horno. Dentro de este tubo se colocó uno de pirex sostenido por dos anillos centradores de acrílico. El espacio entre ambos tubos se llenó con arena. El sistema testigo fue montado en paralelo al OC3 y apartado 1 mm. El soporte del sistema testigo es un disco de acrílico con un agujero que deja pasar a la barra de transmisión del OC3 y cierra la parte superior del tubo de pirex, esto evita la transmisión de calor hacia los cristales. La termocupla que utiliza el regulador de temperatura se insertó en la arena a la altura de la parte media del arrollado calefactor.

Los alambres de conexión del cristal excitador apoyan sobre dos placas delgadas de cobre que se extienden hasta 2 mm de los puntos nodales del cristal. Esta conexión aumenta la resistencia del soporte y disminuye las tensiones que actúan sobre los puntos de conexión de los electrodos. En el caso en que los puntos de conexión estén levemente desplazados de los puntos nodales, dichas tensiones provocan importantes efectos espúreos [5].

Al cristal detector se le soldaron dos alambres sumamente delgados y muy elásticos. Éstos, a su vez, están soldados a dos conectores fijos de los que se toma la señal del cristal detector.

Finalmente se blindó electromagneticamente el sistema cubriéndolo con una jaula construida en tela metálica a fin de poder observar el comportamiento del dispositivo durante el desarrollo de la experiencia.

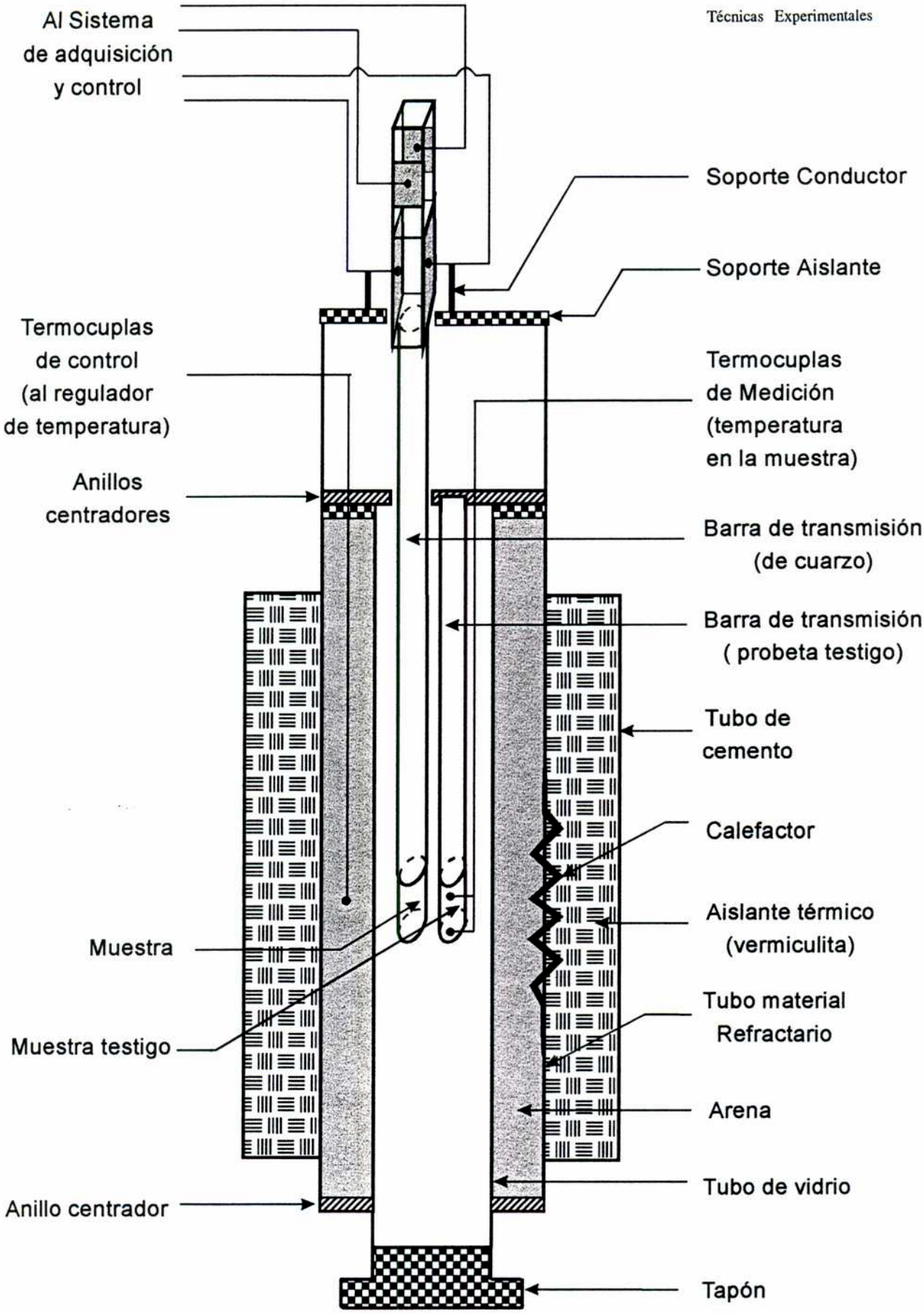


Figura III.4: Esquema del montaje del dispositivo experimental

III.1.4 Sistema de excitación y detección manejado por PC

Un esquema básico del sistema de excitación y detección del oscilador compuesto puede verse en la Fig III.5.

El cristal piezoeléctrico excitador se conecta a un sintetizador de frecuencia Hewlett Packard modelo 3324 A. Éste aplica sobre los electrodos del transductor una señal de alterna de una cierta tensión y de frecuencia coincidente con la de resonancia del mismo; consecuentemente, el piezoeléctrico comienza a vibrar mecánicamente en forma longitudinal y transmite dicha vibración a la muestra y al otro cristal. Este último en forma inversa al anterior transforma la deformación mecánica resultante en otra señal de alterna la que se recoge con un voltímetro Hewlett Packard modelo 34401 A de 6 1/2 dígitos. Con este sistema se realizaron los primeros ensayos y los resultados obtenidos mostraron que había que modificarlo debido a que la máxima tensión que entrega el sintetizador, 3.5 V rms, no era suficiente para llegar a los valores de amplitud de deformación deseados. Para aumentar la tensión de excitación se conectó la salida del sintetizador de frecuencias a un pre-amplificador Hewlett Packard modelo 465 A.

El pre-amplificador permitía amplificar la señal en un factor 10, éste a su vez se conecto a un amplificador de potencia de hasta 10 Watt Krohn-Hite modelo DCA 10 que tenía como salida máxima, para frecuencias entre 10^4 y 10^5, 100 V rms.

Para tener una lectura exacta de la tensión de excitación ésta se sensó con un segundo voltímetro Hewlett Packard modelo 34401 A de 6 1/2 dígitos. Con éste dispositivo se realizaron las primeras mediciones en PMMA.

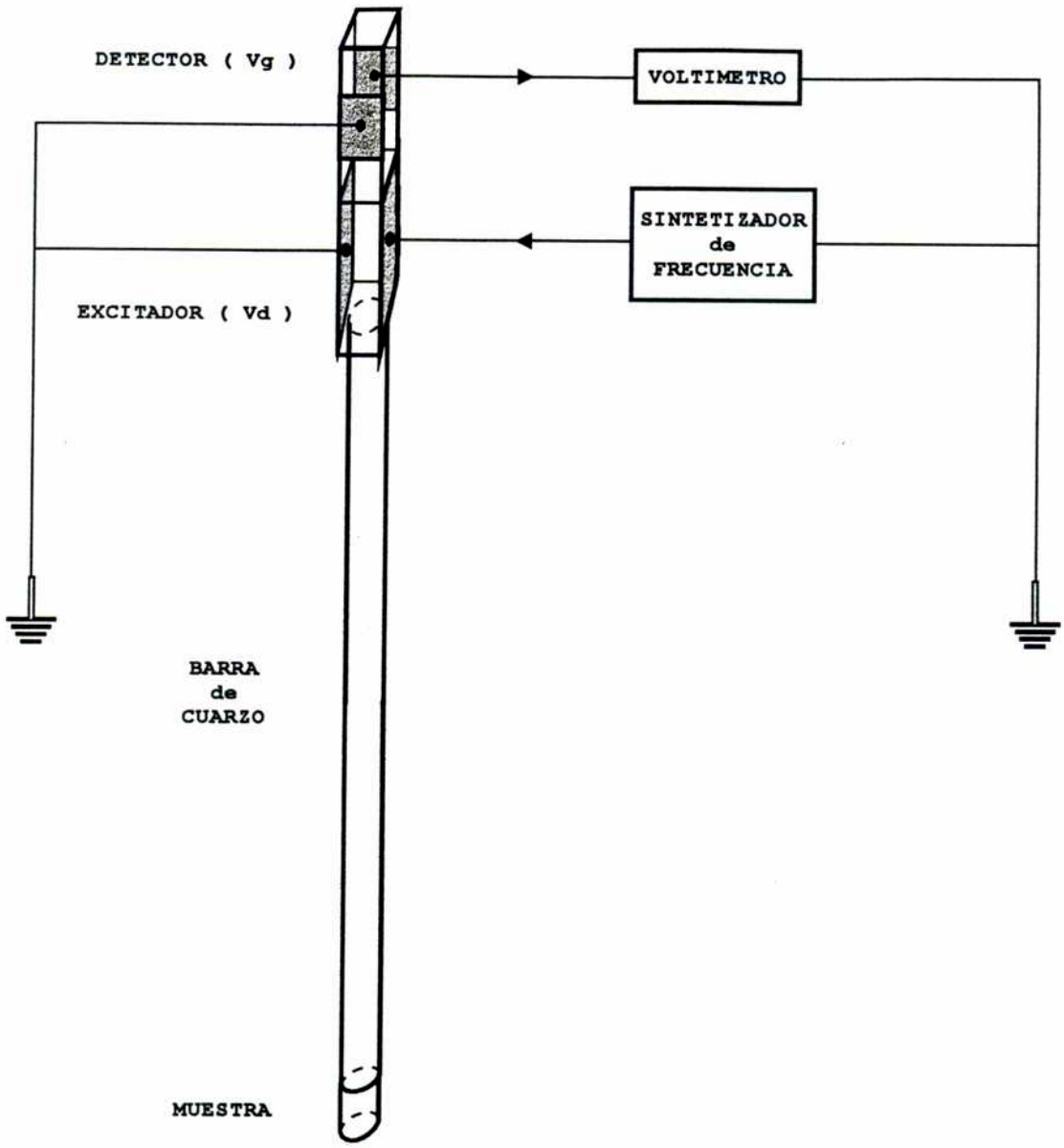


Figura III.5: Esquema del sistema básico de excitación y detección del oscilador compuesto

En una segunda etapa, se aumentó la amplitud de deformación aumentando la tensión de excitación, para lo cual se conectó la salida del amplificador de potencia al secundario de un transformador de impedancias Krohn-Hite modelo MT 56 con una relación de vueltas de 2.5, y con su primario se alimentó al cristal excitador. Se construyó un nuevo OC3, ya que al primero se le había dañado un

electrodo, y se implemento un sistema de adquisición y control para lo cual ambos voltímetros y el sintetizador de frecuencia fueron conectados, mediante una interfase IEEE - 488, a una PC AT 386 con la que se manejó todo el dispositivo mediante un programa escrito en Quick Basic 4.5.

La Fig. III.6 muestra un esquema del sistema final de excitación y detección empleado.

Programa de Excitación y Adquisición de Datos

El programa de adquisición puede dividirse en las siguientes etapas:

a) **Cuadro de diálogo con el usuario**

Aquí el programa le pregunta al usuario la forma en que se quiere realizar la medición y abre un archivo en cuyo nombre está la siguiente información: si el ensayo es con muestra o sólo es el conjunto permanente, la temperatura del ensayo y el número de ensayo. Además le pide que ingrese por teclado los rangos entre los que debe variar los siguientes parámetros: frecuencia, $\mathbf{f_{max}}$ y $\mathbf{f_{min}}$ tensión de excitación, $\mathbf{Vd'_{max}}$ y $\mathbf{Vd'_{min}}$ y el paso en la variación de **Vd'**, **ΔVd'**, donde el "primado" indica que son tensiones que entrega el sintetizador.

b) **Inicialización de todos los equipos**

Elige el modo de funcionamiento y la escala de cada uno.

c) **Búsqueda de la primera frecuencia de resonancia.**

Le manda una instrucción al sintetizador de frecuencia para que entregue una señal de tensión $\mathbf{Vd'_{min}}$ y frecuencia $\mathbf{f_{min}}$, mediante otras instrucciones le indica a uno de los voltíme-

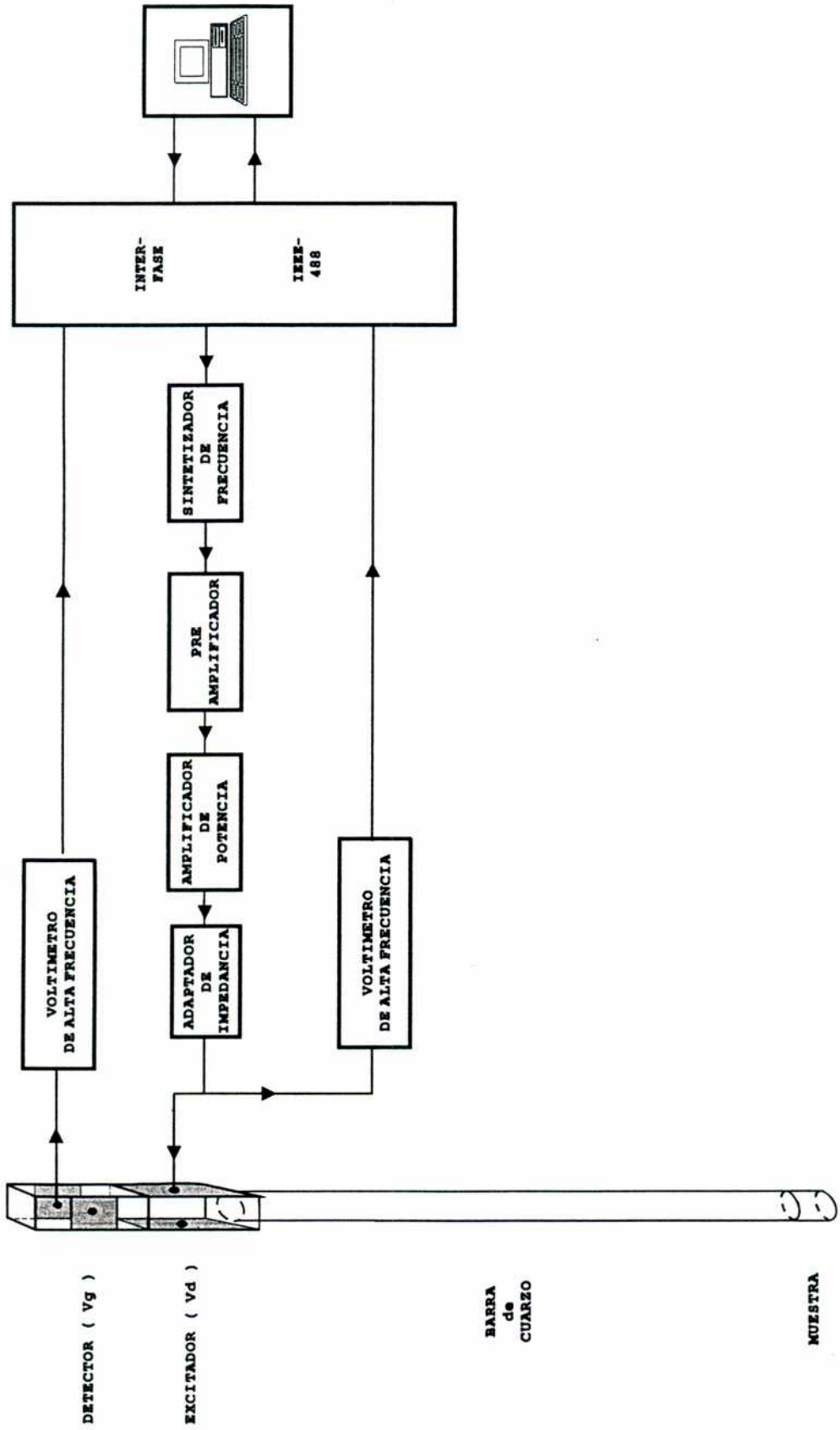


Figura III.6: Esquema del sistema final de excitación y detección

tros que lea la tensión de excitación **Vd** y al otro que lea la tensión resultante, tensión sobre el piezoeléctrico detector, **Vg**. Luego para la misma tensión de excitación varía la frecuencia y vuelve a leer la tensión de detección y continúa realizando este procedimiento hasta que por el método de aproximaciones sucesivas encuentra la frecuencia de resonancia para ese valor de **Vd**. El valor de $\mathbf{f_t}$ lo determina como el valor de frecuencia para el cual la tensión de detección, Vg, es máxima. Si bien el sintetizador puede trabajar a la milésima de Hz, el montaje hace que lo mejor que se puede resolver sea 0.1 Hz o sea la encuentra con una resolución de 0,1 Hz. Una vez encontrado el valor de $\mathbf{f_t}$ se mide 10 veces consecutivas los valores de **Vd** y **Vg**. El programa calcula los valores medios resultantes, Vdm y Vgm y las desviaciones estándar resultantes **σVdm** y **σVgm** y éstos son los únicos valores que acumula. De ahora en adelante las notaciones **Vd** y **Vg** indicarán los valores medios de las tensiones de excitación y detección respectivamente.

d) Graba los datos en un archivo

Toma el archivo que abrió apenas comenzó a correr el programa y graba los datos con la siguiente estructura:

Fecha y hora (tomados en el momento de comenzar el programa)

Vd (volt) **σVd (volt)** **f_t (KHz)** **Vg (volt)** **σVg (volt)**.

e) Cambio de la tensión de excitación Vd'.

Cambia la tensión de excitación. Repite todos los pasos de la instrucción c). Graba un segundo renglón el archivo con la misma estructura que en d).

f) Etapa final

Repite la instrucción e) hasta llegar al valor máximo Vd'_{max} prefijado en a) y lo hace de acuerdo al paso elegido por el operador (también elegido al comienzo del programa).

Un diagrama en bloque del programa de excitación y control se observa en las Figs. III.7a y III.7b.

III.2 Técnica de medición

III.2.1. Calibración del conjunto permanente

La obtención de las propiedades mecánicas dinámicas de un dado material con el oscilador compuesto de tres componentes, requiere la calibración del sistema permanente, o sea hay que conocer su frecuencia de resonancia, su fricción interna y los valores de α y β en todo el rango de temperaturas en donde se desea estudiar al material, como fue explicado en el Item: III.1.1.

Obtención de α

El valor de α se obtiene a partir de la ec.(III.2) como:

$$\alpha = \frac{Vg}{Vd} F_c \qquad \text{(III.9)}$$

Para obtener la relación **Vg/Vd** y ver si el comportamiento del conjunto permanente era lineal se midió dicha relación para varios valores de **Vd** tales que el mayor valor de **Vg** no supere los 15 Volt, tensión de ruptura de los cristales.

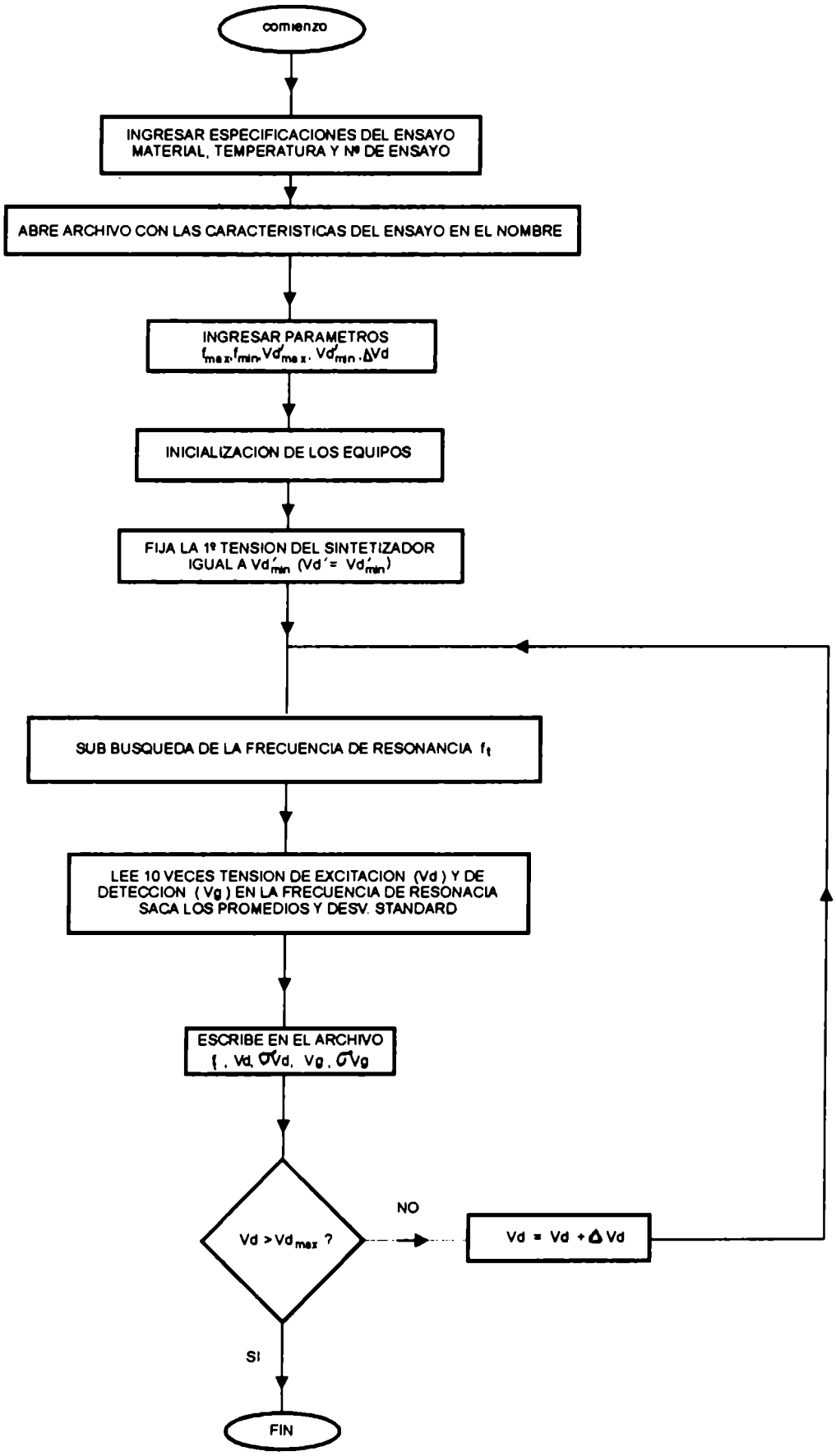


Figura III.7a: Diagrama de flujo del programa de adquisición y control

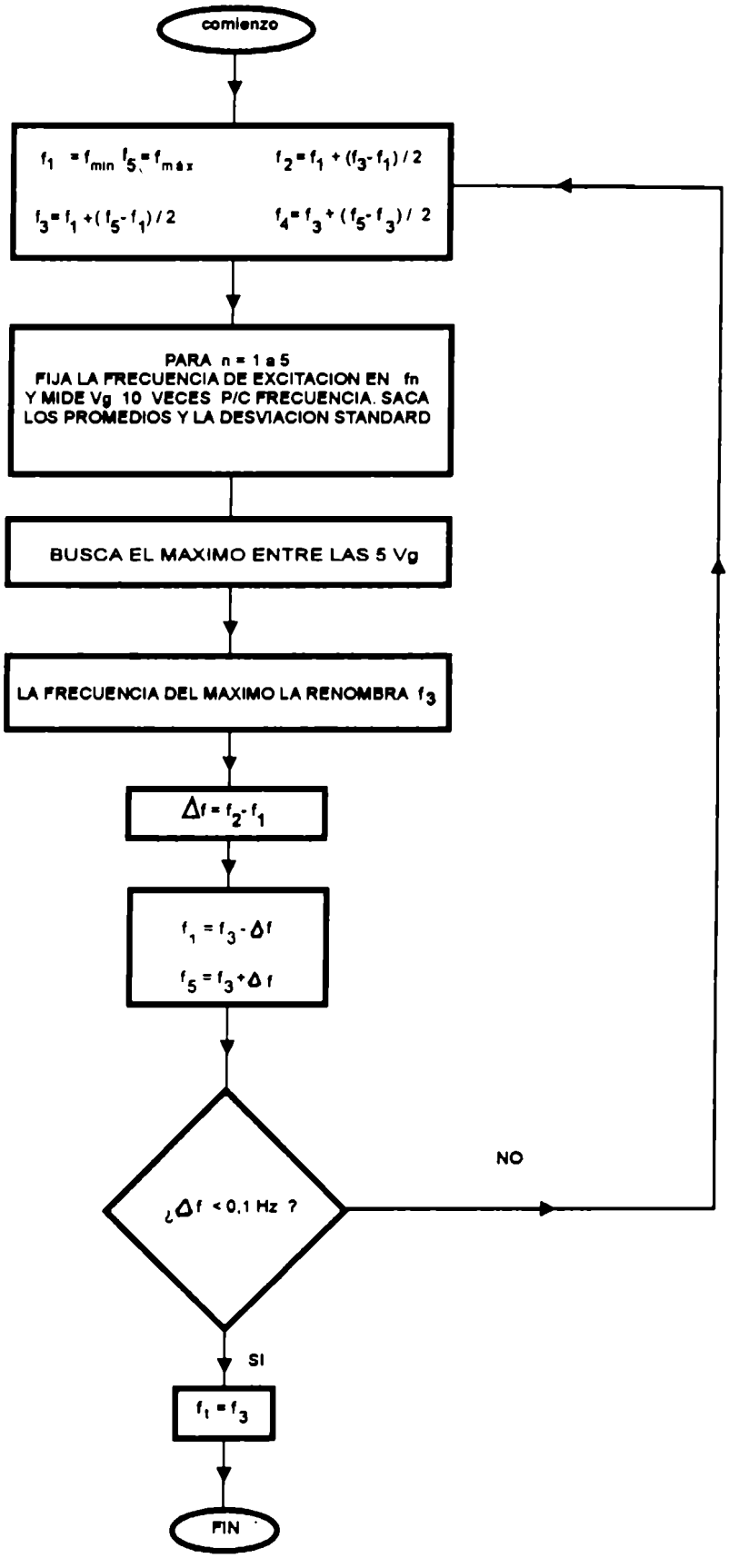


Figura III.7b: Subrutina "búsqueda de la frecuencia de resonancia"

Se obtuvo un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación r =0.99996, (Fig. III.8). El valor de la pendiente resulto ser **Vd/Vg** = 1.18.

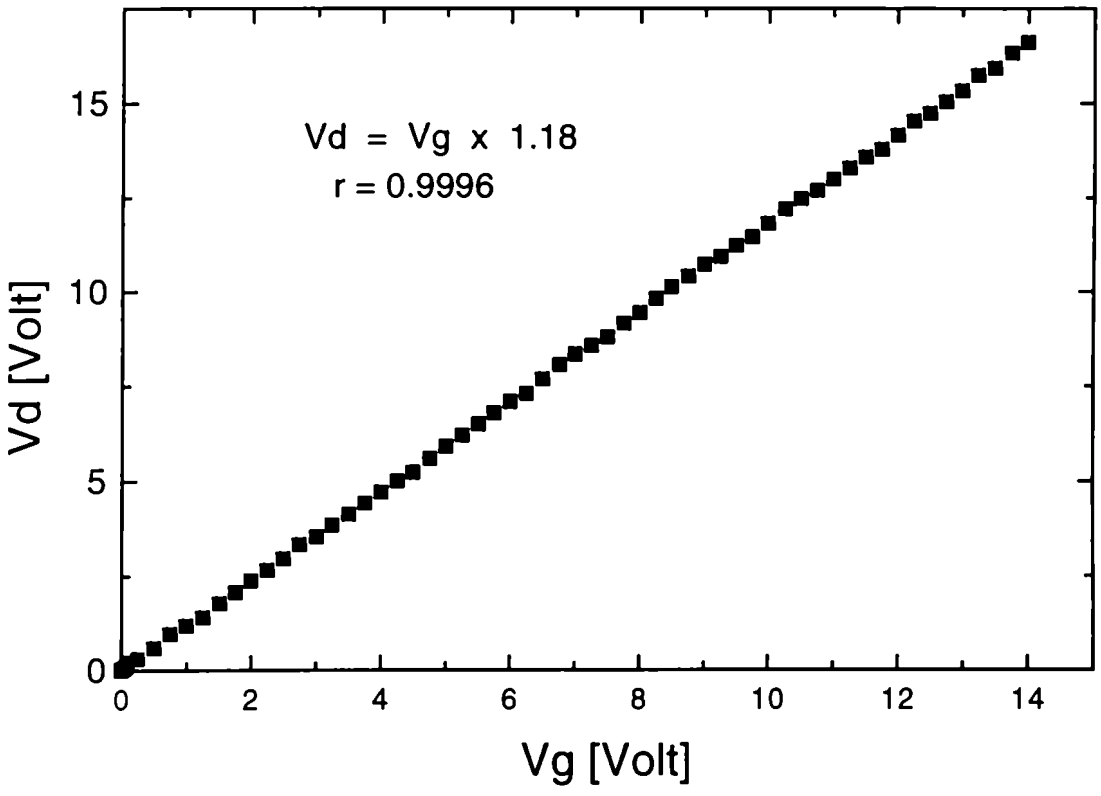


Figura III.8: Relación Vd vs. Vg para el conjunto permanente

F_c se obtuvo a partir de la ecuación (III.1). Se verificó que el valor hallado era independiente de la amplitud de deformación Los valores que se obtuvieron son:

$$F_c = 4 \; x \; 10^{-5} \qquad \textbf{(III.10)}$$

$$f_c = 49965.0 \; Hz \qquad \textbf{(III.11)}$$

Los ensayos para obtener **Vd/Vg**, F_c y f_c fueron realizados para

temperaturas entre ambiente y 470K (temperaturas medidas en la parte inferior de la barra de transmisión). Los valores encontrados en ningún caso dependían de la temperatura ni de la amplitud de deformación.

Reemplazando los valores de la relación **Vd/Vg** y los de F_c de la ec.(III.9) resulta:

$$\alpha = 3.4 \times 10^{-5} \qquad \textbf{(III.12)}$$

Obtención de β

El valor del parámetro de calibración β se obtiene directamente aplicando la ec.(III.4). El valor que toma la resistencia equivalente [7,8] R, se encontró como la **R** para la cual, colocada en el lugar del conjunto permanente, se obtenía para cada valor de **Vd** elegido el mismo valor de **Vg** que se había obtenido para el conjunto permanente en resonancia.

El valor de **R** que resulta es:

$$R = 40\ k\Omega \qquad \textbf{(III.13)}$$

Reemplazando este valor de **R** en la ecuación (III.4), β resulta:

$$\beta = \frac{1}{l_s}\ 5 \times 10^{-7}\ \frac{m}{V} \qquad \textbf{(III.14)}$$

Conocidos los valores de α, β, F_c, y f_c, queda completamente caracterizado el conjunto permanente.

III.2.2 Estimación de la longitud de probeta resonante

La técnica de funcionamiento de los osciladores piezoeléctricos compuestos [5, 6, 7] exige, que la longitud de la muestra sea tal que su frecuencia de resonancia libre esté emparentada con la del conjunto permanente. La similitud entre ambas al Hertz garantiza que la deformación del adhesivo no contribuye a las pérdidas mecánicas del sistema. Para lograr este objetivo se optó por el siguiente procedimiento: se realizó un cálculo teórico de la longitud de probeta resonante y a posteriori un ajuste experimental de dicha longitud.

La estimación teórica de $\mathbf{l_s}$ se realizó mediante la ec.(III.8) como:

$$l_s = \frac{1}{2\,f_s}\sqrt{\frac{E_s'}{\rho}} \qquad \textbf{(III.15)}$$

El valor que toma el módulo de Young de un material es muy dependiente de la frecuencia a la que se lo mide, si bien se puede realizar una estimación, ésta es muy grosera y por lo tanto el valor de la longitud calculado da sólo una idea.

El ajuste experimental se realiza con una muestra cuya longitud inicial es algunos milímetros mayor que la calculada teóricamente. Se adhiere la muestra al conjunto permanente con cualquier cemento que permita despegarla ejerciendo una leve presión y sin necesidad de sumergir a la muestra en ningún tipo de solvente. Se coloca el conjunto permanente dentro del horno y se mide la frecuencia de resonancia usando el programa desarrollado en el item III.1.4. La longitud de probeta para la cual el sistema vibra a una frecuencia

similar a la de resonancia del conjunto permanente, dentro del Hertz, se toma como longitud resonante. Una vez hallado su valor, se fabrica una nueva muestra de la longitud adecuada y se la pega al conjunto permanente con el adhesivo de contacto elegido.

Cabe notar que las caras de las muestras deben ser perfectamente paralelas a fin de evitar la presencia de resonancias espúreas y garantizar una excelente adherencia con la barra de transmisión. Con tal fin el procedimiento de preparación es el siguiente: se cortan las muestras, se les da una primera terminación con tela esmeril 1200 y una terminación a espejo mediante polvo de alúmina.

III.2.3 Utilización del oscilador compuesto de tres componentes. Mecanismo de medición

En una primera etapa, se excitó a las muestras y se detectó su respuesta con el dispositivo de la Fig. III.5. Es decir sin que estén conectados el adaptador de impedancias y el sistema de adquisición y control.

Debido a las características del amplificador, la amplificación no podía controlarse digitalmente, por lo tanto, convenía fijarla en un valor y realizar las modificaciones de tensión desde el sintetizador de frecuencia. El valor de amplificación utilizada (pre-amplificador y amplificador) fue de 100 veces.

El valor inicial de la tensión de excitación se eligió de la siguiente manera: La fricción interna de los materiales poliméricos, en particular de los plásticos, se encuentra entre 10^{-3} y 10^{-2} por lo tanto, teniendo en cuenta a la ec.(III.9) y el valor de α de la ec.(III.12) resulta que, para que la tensión medida en el cristal detector **Vg** sea como mínimo 1 mV, la tensión de excitación

debe ser de alrededor de 100 mV para $\mathbf{F_s} \approx 10^{-3}$ y de 1 V para $\mathbf{F_s} \approx 10^{-2}$, por lo tanto la tensión de la señal entregada por el sintetizador de 1 mV ó 10 mV respectivamente. Se eligió como tensión mínima detectable 1 mV debido a que el ruído presente en el sistema era de 0.5 mV.

La máxima tensión de excitación no es la máxima que entrega el sintetizador por 100, sino 100 V rms en el caso del primer dispositivo, ya que éste era el máximo para la salida del amplificador, y 300 V rms para el último **OC3** construido (con adaptador de impedancia).

La tensión de excitación[3] se varió entre 100 mV y 100 V, (1er **OC3**) y entre 100 mV y 300 V (2do OC3). En todos los materiales estudiados, el rango de amplitudes de deformación, calculado según la ec.(II.32), resultó ser: 10^{-7} - 6 10^{-5} (1er **OC3**) y 10^{-7} - 2 10^{-4} (2do **OC3**). Los valores de **Vd** máximo y mínimo así como el paso de variación, se eligieron de acuerdo a la temperatura del ensayo[4]

La temperatura se varió entre ambiente y aproximadamente T = $\mathbf{Tg_o}$ + 50 K, donde $\mathbf{Tg_o}$ es la temperatura de transición vítrea del material que se quiere estudiar, obtenida por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Dado que no se contaba con un regulador de temperatura con posibilidad de conectarlo a una PC, la variación se hacía en forma manual y el intervalo variaba entre 2 K y 10 K de acuerdo a cuan cerca se encontraba su **Tg** ó sus relajaciones secundarias. A fin de asegurar la temperatura a la que

---

[3]Los valores de tensión empleados son en todos los casos los valores eficaces (rms)

[4]Temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea, implica valores de fricción interna más altos, por lo tanto mayor Vd.

se encontraba la muestra y que ésta era homogénea dentro de la misma se procedía de la siguiente forma: se colocaba en el regulador la tensión equivalente a la temperatura a la que se deseaba llegar y se controlaba mediante el registrador que las termocuplas colocadas en ambos extremos de la muestra testigo sensaran la misma temperatura. Se tomó como criterio de estabilidad que las dos termocuplas se mantuviesen en el mismo valor durante 15 minutos. Dicha temperatura se tomaba como temperatura de la muestra.

El mecanismo de medición es el siguiente: se fija la temperatura del ensayo como en mencionó en el párrafo anterior, se ejecuta el programa de control y adquisición de datos desarrollado en el punto III.1.4, se obtienen, para esa temperatura, los siguientes resultados **Vd**, $\mathbf{f_t}$, **Vg** y los errores correspondientes para todo el rango de **Vd'** utilizado. Conocidos estos tres valores, la longitud de resonancia de la muestra, $\mathbf{l_s}$, su densidad y las constantes de calibración del sistema permanente, $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$, $\mathbf{f_c}$ y $\mathbf{F_c}$, se obtiene el valor de F_t mediante la ec.(III.2) y luego se calculan el rango de amplitudes de deformación, $\boldsymbol{\epsilon}$, a las que se sometió la muestra, y la variación de sus propiedades mecánico dinámicas, f_s, F_s y E_s, en ese rango de deformaciones y para esa temperatura, mediante las ecuaciones: (III.3), (III.6), (III.5) y (III.8) respectivamente.

Luego, se varía la temperatura y se procede en forma idéntica.

III.3 Influencia de la inhomogeneidad de la deformación en las curvas experimentales

Las propiedades mecánicas dinámicas pueden ser independientes o dependientes de la amplitud de la deformación a la que está sometida la muestra, o sea de la amplitud de la tensión aplicada en la realización de la medición.

La fricción interna, F_s y el módulo de almacenamiento, E_s', de un dado material que se obtienen en el laboratorio mediante la realización de ensayos de torsión, vibraciones longitudinales, flexión, etc., es el resultado de someter a una probeta a esfuerzos cíclicos. Este tipo de excitación siempre produce inhomogeneidades en la deformación que sufre la muestra.

Es conveniente reconocer dos tipos de inhomogeneidades: la espacial y la temporal. En un experimento de los denominados "a amplitud constante" o sea en el caso de vibraciones longitudinales o por ejemplo en el modo de oscilaciones entretenidas en un péndulo de torsión, distintos puntos de la probeta están sometidos a distintas amplitudes de deformación máxima ϵ_m. En la misma muestra ϵ_m puede valer cero en algunos puntos (nodos) y crecer hasta cierto valor máximo, que habitualmente se designa con ϵ_0, en otros (extremos). A esto es lo que se llama "*inhomogeneidad espacial*". Por supuesto que, además, en cada uno de esos puntos se verifica la variación periódica de ϵ en el tiempo, entre 0 y el ϵ_m que le corresponde. "*La inhomogeneidad temporal*" ocurre cuando se mide por ejemplo con un péndulo de decaimiento libre. En este caso, la amplitud de deformación máxima ϵ_m en cada punto, y por lo tanto ϵ_0, van variando en el tiempo, o sea no se vuelve a obtener el mismo

valor de ϵ_m. Una descripción detallada de estos temas puede verse en las referencias [9 - 12].

En el caso en que las propiedades mecánicas dinámicas sean independientes de la amplitud de deformación, tales inhomogeneidades no alteran los valor medidos de F_s y E_s', ya que, todos los elementos de volumen en que puede dividirse a la muestra, sometidos a diferentes deformaciones [10], contribuyen con el mismo valor de F_s y E_s'. En cambio, si el fenómeno es tal que F_s y E_s', dependen de la amplitud de deformación, entonces, como sus valores medidos resultan de la contribución de todos los elementos de volumen y éstos contribuyen de diferente manera, tales F_s y E_s', medidos no son aptos para ser comparados directamente con los que se obtienen mediante modelos teóricos en donde se supone que la deformación que sufre la muestra es homogénea.

Cabe mencionar que en el caso del módulo de Young dinámico, la magnitud que se utiliza generalmente para describir su dependencia con la amplitud de deformación, es el defecto en módulo, $d_E = \Delta E' / E_{s0}'$, definido como:

$$\frac{\Delta E'}{E'} = \frac{E_{s0}' - E_s'}{E_{s0}'} \qquad \text{(III.16)}$$

donde E_{s0}' es el módulo de Young de almacenamiento a muy bajas amplitudes de deformación, en la zona en donde es independiente de la misma y E_s' es el módulo de Young a cualquier amplitud de deformación.

El análisis de los resultados medidos a partir de modelos teóricos, puede realizarse en dos formas diferentes:

a) Modificar adecuadamente cada modelo de una dada propiedad mecánica dinámica para adaptarlo al modo de excitación. Es decir introducir la correspondiente inhomogeneidad de σ y por lo tanto de ϵ.

b) Comparar las propiedades mecánicas dinámicas, obtenidas mediante modelos teóricos los que suponen homogeneidad de tensiones, con lo que se denomina propiedades mecánicas dinámicas intrínsecas. Ésta son las que se medirían en la muestra si todos sus puntos sufrieran una deformación homogénea.

Povolo y colaboradores [9 - 12], han desarrollado un procedimiento mediante el cual se pueden transformar las curvas experimentales, obtenidas bajo tensiones no uniformes, de fricción interna y de defecto en módulo en función de la máxima amplitud de deformación, a aquellas intrínsecas o curvas con los verdaderos valores que se medirían si la distribución de tensiones (o deformaciones) en la muestra fuese uniforme. En el caso de excitación longitudinal, el cual fue empleado en las mediciones de esta tesis, la fricción interna y el defecto en módulo intrínsecos se calculan mediante la ecuación:

$$A(\epsilon_1) = \frac{1}{2\epsilon_1^2} \frac{d}{d\epsilon_1} \int_0^{\epsilon_1} \frac{\epsilon_0^3 A_m(\epsilon_0)}{\sqrt{\epsilon_1^2 - \epsilon_0^2}} \, d\epsilon_0 \qquad \text{(III.17)}$$

donde $A_m(\epsilon_0)$ es la fricción interna o el defecto en módulo medido

a una amplitud de deformación máxima ϵ_0 y $A_m(\epsilon_1)$ es el valor intrínseco a una deformación homogénea ϵ_1.

Povolo y Gibala [9] muestran que, en mediciones de fricción interna realizadas en niobio utilizando excitación longitudinal a 50 KHz, la corrección por inhomogeneidad en deformación, para deformaciones de aproximadamente 2 10^{-4} es alrededor de un 40%.

III.4 Material empleado

En este trabajo se estudiaron los siguientes polímeros de grado comercial: Polimetacrilato de Metilo (PMMA), Cloruro de Polivinilo (PVC), Poliestireno cristal (PSc) y Poliestireno alto impacto (PSa). Las fórmulas de la estructura de sus unidades repetitivas (monómero) se observan en las Figuras (III.9a, III.9b y III.9c).

El Polimetacrilato de Metilo a diferencia de los otros tres polímeros, está disponible comercialmente en forma de placa o de barra. En este trabajo se prefirió trabajar con barras debido a la geometría cilíndrica del dispositivo.

El PMMA empleado fue provisto por VICALON S.A. Barras de 3 mm y 12 mm de diámetro, fueron fabricadas por extrusión de acuerdo a la norma estandard ASTM D788-84. Una descripción del proceso de estrusión en plásticos puede verse en la referencia [13]. La densidad especificada a temperatura ambiente es ρ = 1.19 g/cm^3

El PVC fue suministrado por SIMONA AG (PVC-CAW), Alemania. Fue fabricado de acuerdo a la norma estandard DIN 4102 - B1 en forma de placas de 2 mm de espesor. La densidad especificada a temperatura ambiente es ρ = 1.42 g/cm^3

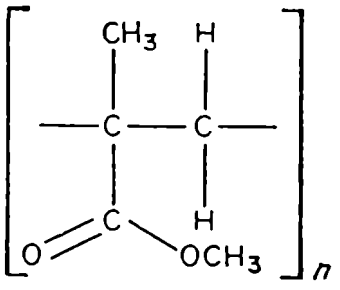


Figura III.9a: Unidad repetitiva en PMMA

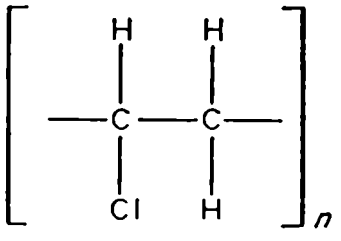


Figura III.9b: Unidad repetitiva en PVC

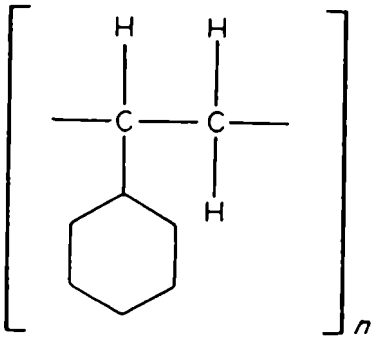


Figura III.9c: Unidad repetitiva en PS

Los Poliestirenos, cristal y alto impacto fueron producidos por Monsanto Argentina S.A.I.C. El PSc fue fabricado por moldeo por inyección, en forma de placas con un espesor de 1.9 mm. La densidad, especificada a temperatura ambiente, es ρ = 1.04 g/cm^3. El PSa fue obtenido mediante un proceso de estrusión, en forma de placas con un espesor de 3.2 mm y una densidad, también a temperatura ambiente de ρ = 1.06 g/cm^3. Este material contiene en su composición un 8% de caucho sintético.

La distribución de peso molecular de cada uno de los material se realizó en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). La técnica empleada fue Cromatografía por Permeación de Geles (GPC). El equipo utilizado fue un sistema cromatográfico líquido, Shimadzu L-6A.

Los valores del peso molecular promedio, en número, $\mathbf{M_n}$, y del peso molecular promedio en peso, $\mathbf{M_w}$, para cada uno de los materiales se encuentra en la Tabla III.1.

La temperatura de transición vítrea de los poliestirenos (PSc y PSa) y del PVC se determinó mediante Calorimetría diferencial de barrido[5] (DSC, por cambio en el Cp). Se utilizó un equipo Mettler TC 10A. La Tg del PMMA no se pudo determinar por este método ya que la curva de variación del Cp no marcaba una transición nítida, por lo tanto se la determinó en forma dinámica para una frecuencia de 1/12 Hz utilizando un equipo de análisis termomecánico (TMA) Mettler TMA 40. Los resultados se indican en la Tabla III.1 con el nombre de Tg_e simbolizando que son los valores que toma la temperatura de transición vítrea, medida en una condición cuasi-estática

En ambos métodos la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.

---

[5]Estos ensayos también fueron realizados en el INTI.

Materiales	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	Tg_e [K]
PMMA	1.878×10^6	3.4958×10^6	399.3 388[6]
PVC	3.914×10^4	7.184×10^4	349.1
PSc	1.221×10^5	2.633×10^5	376.7
PSa	1.045×10^5	2.448×10^5	368.5

Tabla III.1: Valores de los pesos moleculares y de Tg para los diferentes materiales estudiados

III.4.1 Tratamientos termomecánicos

Se realizaron diferentes tratamientos termomecánicos con el fin de observar la dependencia del comportamiento mecánico dinámico con los mismos.

a) PMMA

Las probetas empleadas en este caso siempre fueron de forma cilíndrica de aproximadamente 18 mm de longitud y de dos diámetro diferentes: 3 mm y 3.9 mm.

Las muestras se construyeron de dos formas diferentes: 1) Se cortaron directamente de una barra extrudada de 3 mm de espesor. A este tipo de muestra no se le realizó ningún tratamiento termomecánico y se las denominó, en el caso de comparaciones con el otro tipo como muestras, con la letra **(f)**. 2) Se maquinaron probetas de tracción a partir de una barra extrudada de 12 mm de diámetro. La terminación de la parte central se realizó con lija al agua y no

[6]El valor de Tg_e = 383 K para el PMMA fue obtenido utilizando el dilatómetro de las Cátedras Laboratorio 6 y 7 a una velocidad de 10 °C/min.

con la herramienta del torno a fin de no causar tensiones por maquinado en esa zona. Las muestras a adherir al conjunto permanente, fueron extraídas de la parte central de dichas probetas de tracción. Su diámetro fue de 3.9 mm. A estas muestras se las denominó, de acuerdo al tratamiento termomecánico que hubiesen recibido con las siguientes letras: **(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)** y **(e)**. Las caras de todas las muestras fueron pulidas a espejo mediante lija al agua y polvo de alúmina, garantizando paralelismo entre ellas y la no existencia de resonancias espúreas en la medición.

Un resumen de las condiciones termomecánicas se encuentra en la Tabla III.2.

Los tratamientos térmicos consistieron en calentamientos hasta 413 K y diferentes formas de enfriamientos. Los calentamientos hasta 413 K, se realizaron de la siguiente forma: se colocó las muestras dentro de un tubo de Pirex y a éste se lo selló con calor, luego se lo sumergió dicho tubo dentro de un baño térmico. El tubo siempre se sumergía a temperatura ambiente y luego se comenzaba a aumentar la temperatura hasta llegar a la temperatura deseada en la forma mas lenta posible, 10°C/hs. De este modo se evitaba que la muestra se "doble" debido a que con el calor se liberan las tensiones internas en las muestra ocasionadas por el proceso de fabricación. Finalmente se dejaba la muestra dentro del baño el tiempo que se deseaba a la temperatura elegida, se apagaba el baño térmico y se dejaba que la muestra enfríe dentro de él, muestra "**d**" en la Tabla III.2 , o se la sacaba rápidamente y se la colocaba en la heladera, muestra"**b**" o se la templaba sumergiéndola rápidamente, en un baño de agua e hielo, muestra "**c**".

Se estudiaron dos tipos de deformaciones mecánicas:

1) De acuerdo al fabricante las varillas se obtenían por un proceso de extrusión, lo que ocasionaba una deformación muy diferente entre una muestra cortada directamente de la varilla, (muestra **f**), y otra extraída de su parte central, (muestra **e**).

2) Deformación plástica de 3 10^{-2}, a una temperatura de 343 K con una velocidad de deformación de 10^{-4} S^{-1}. Se utilizó una máquina de ensayos mecánicos Instron 1122. De la parte central de las probetas preparadas para la tracción, se extrajeron todas las muestras de 3.9 mm.

Tamaño (mm)	**Tratamiento**	**Denominación**
3.9	como recibida	(a)
3.9	(a) + 2hs 413 K enfriada en heladera	(b)
3.9	Templada: (a) + 2hs 413 K colocada en hielo y agua	(c)
3.9	(a) + recocido a 413 K (12 hs) y enfriada dentro del baño térmico	(d)
3.9	(a) + tracción a 343 K (3 % def. plástica)	(e)
3	como recibida	(f)

Tabla III.2: Caracterización termomecánica de todas las muestras de PMMA estudiada

b) PVC

Las muestras de PVC fueron cortadas de planchas de 2 mm de espesor. Las muestras empleadas tenían las siguientes dimensiones: 2 mm de espesor, 4 mm de ancho para que coincida con el diámetro de la barra de transmisión y una longitud de 15.5 mm, ya que este valor se encontró como longitud resonante. Para que las caras de las probetas sean perfectamente perpendiculares, a fin de evitar resonancias espúreas, se cortaron tiras de 5 mm de ancho y se diseñó un portamuestras que permitió reducirlo al valor deseado, y darles terminación paralela y a espejo, mediante lija al agua y polvo de alúmina. La longitud deseada y la terminación de estas caras se realizó en forma idéntica al PMMA.

A todas las muestras se les realizó un recocido a 373 K durante 2 hs, en la forma mencionada en el punto III.3.1.a) y se las dejó enfriar dentro del baño térmico hasta llegar a temperatura ambiente.

C) PSc y PSa

Las muestras se cortaron de planchas de 1.9 mm en el caso del PSc y de 3.2 mm en el del PSa, para lograr el ancho deseado, 4 mm, se procedió en forma idéntica que en el PVC. Los valores de longitudes resonantes fueron: 18.2 mm (PSc) y de 15.0 mm (PSa). Las terminaciones de las longitudes se obtuvieron igual que en el PMMA.

En este caso se trabajó con el material en el estado "como recibido" y se estudió la influencia de la historia térmica en las propiedades mecánico dinámicas en función de como éstas se iban modificando en sucesivas mediciones de la misma muestra.

Referencias

1. P. Peguin, J. Perez y P. Gobin, *Transactions of the Metallurgical of AIME*, **239, 438, 1967.**
2. R. B. Schwarz, *Review of Scientific Instruments*. **48**, 111, (1977).
3. F. Povolo, A. J. Marzocca y S. N. Goyanes, *Polymer*, **33**, 2709, (1992).
4. F.Povolo, A. J. Marzocca y S.N. Goyanes, Anales de las *I Jornadas Argentinas en Ciencia de los Materiales*. **1**, 202, (1991).
5. J. Marx, *Review of Scientific Instruments*. **22**, 503, (1951)
6. W.H. Robinson y A. Edgar, *IEEE Trans. on Sonics and Ultrasonics*, **SU-21**, 98, (1974).
7. S. N. Goyanes, "Tesis de Licenciatura en ciencias Físicas". Universidad de Buenos Aires, frebrero de (1990).
8. W.C. Cady. "Piezoelectricity", Mac Graw-Gill, New York, (1946).
9. F. Povolo y R. Gibala, *Phil. Mag.* **27**, 1281, (1973).
10. F. Povolo, *Scripta Metall.* **8**, 949, (1974).
11. H. Schafer and F. Povolo, *Scripta Metall.*, **7**, 445, (1973).
12. F. Povolo, *Scripta Metall.* **16**, 885, (1982).
13. F.W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", Cap.7. Ed. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, (1984).

IV. RESULTADOS

Las propiedades mecánicas dinámicas de los materiales estudiados, módulo de Young de almacenamiento, E_s', y fricción interna F_s, se obtuvieron de acuerdo al procedimiento desarrollado en el item: III.2.3 "Utilización del oscilador compuesto de tres componentes. Mecanismo de medición".

Las Figuras IV.1 y IV.2 muestran los resultados directos de la medición, o sea, la relación entre la tensión de excitación Vd y la tensión generada como respuesta del sistema o tensión de detección Vg, y la variación de la frecuencia de resonancia con dicha tensión de detección, para la muestra de PMMA indicada con la letra "f" en la Tabla III.2. Estos resultados fueron obtenidos con el primer dispositivo construido. En ambas gráficas se observa que a partir de cierta deformación ($Vg \propto \epsilon$ (ec.(III.9)), la respuesta del material se aparta de un comportamiento lineal, es decir, en la Fig. IV.1 existe un valor de Vg en el cual la relación Vd versus Vg comienza a ser función de Vg y, similarmente, en la Fig. IV.2 a partir de determinado Vg la frecuencia de resonancia del sistema deja de ser constante y comienza a depender del valor de Vg o lo que es lo mismo de la deformación aplicada.

Esta no linealidad se refleja en las propiedades mecánicas dinámicas del material. Las Figuras IV.3 y IV.4 muestran la variación de la fricción interna, F_s, y la del módulo de Young de almacenamiento, E_s', con la amplitud de deformación, a diferentes temperaturas. Para una temperatura fija, F_s es constante hasta cierto valor de la deformación ϵ_c, a partir de la cual comienza a

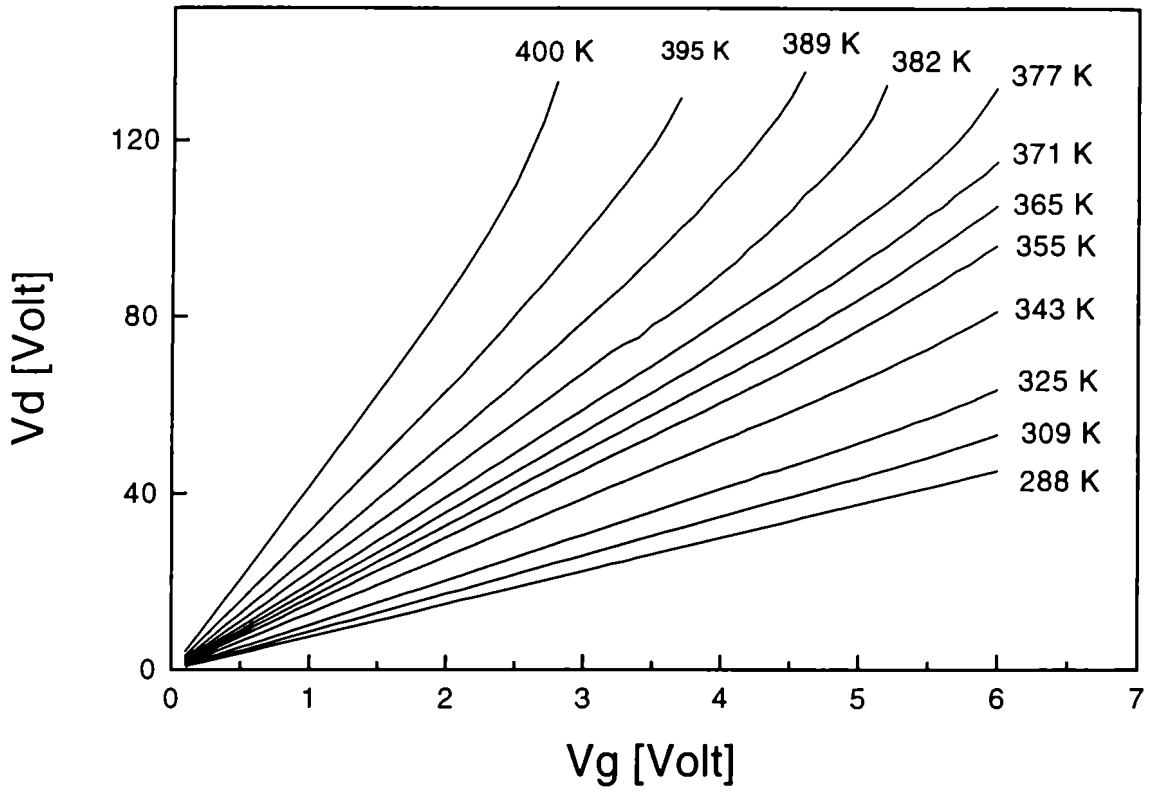


Figura IV.1 Relación Vd vs Vg obtenida en PMMA (muestra f)

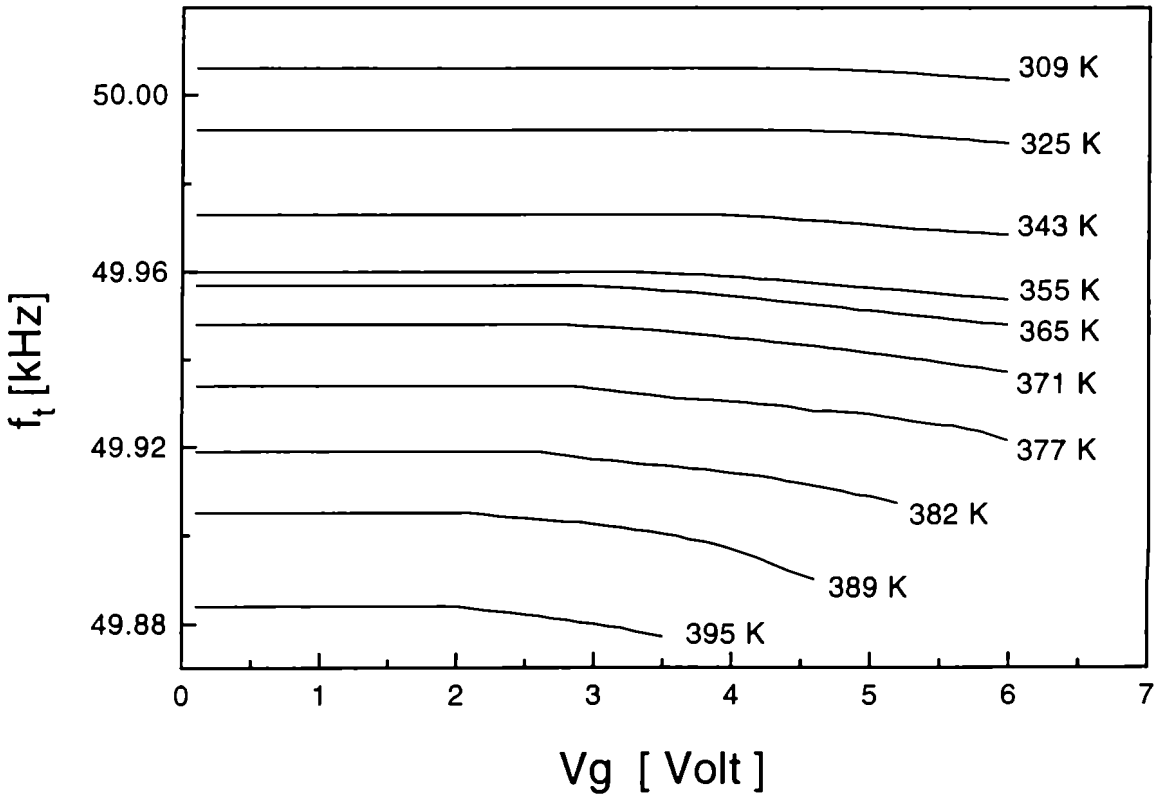


Figura IV.2 Relación f_t vs Vg obtenida en PMMA (muestra f)

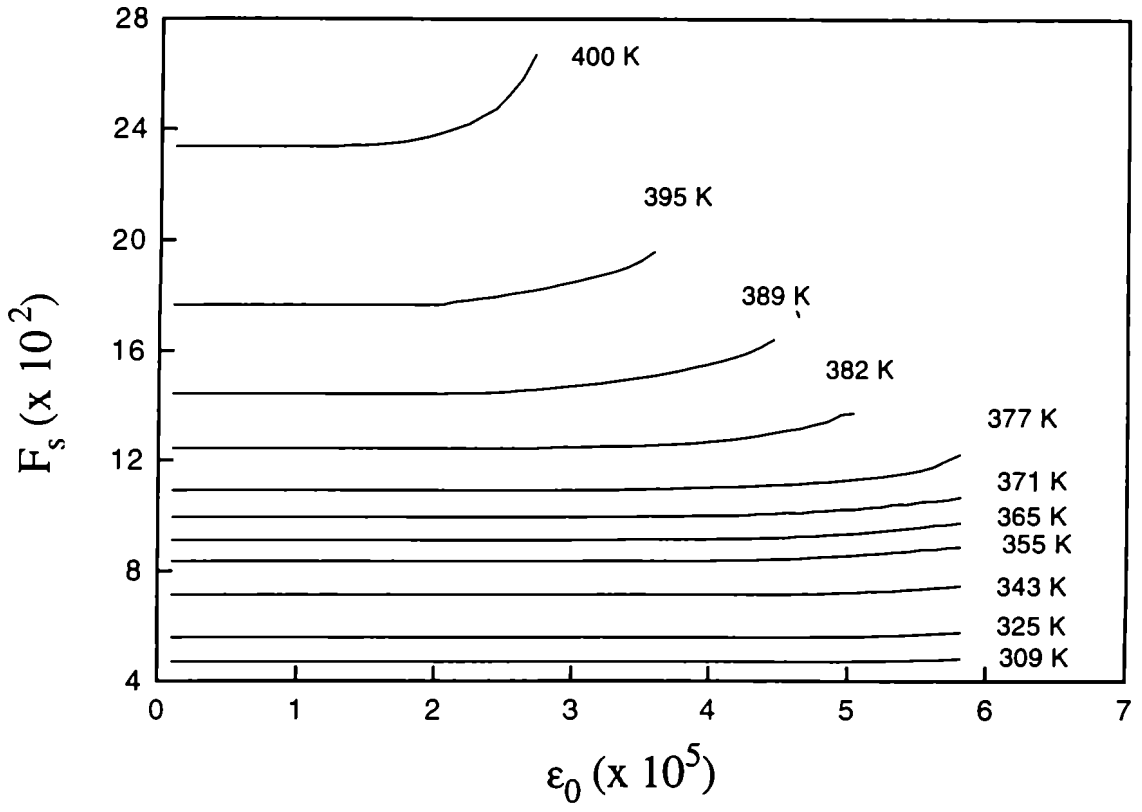


Figura IV.3: F_s versus ε_0 para la muestra "f" de PMMA

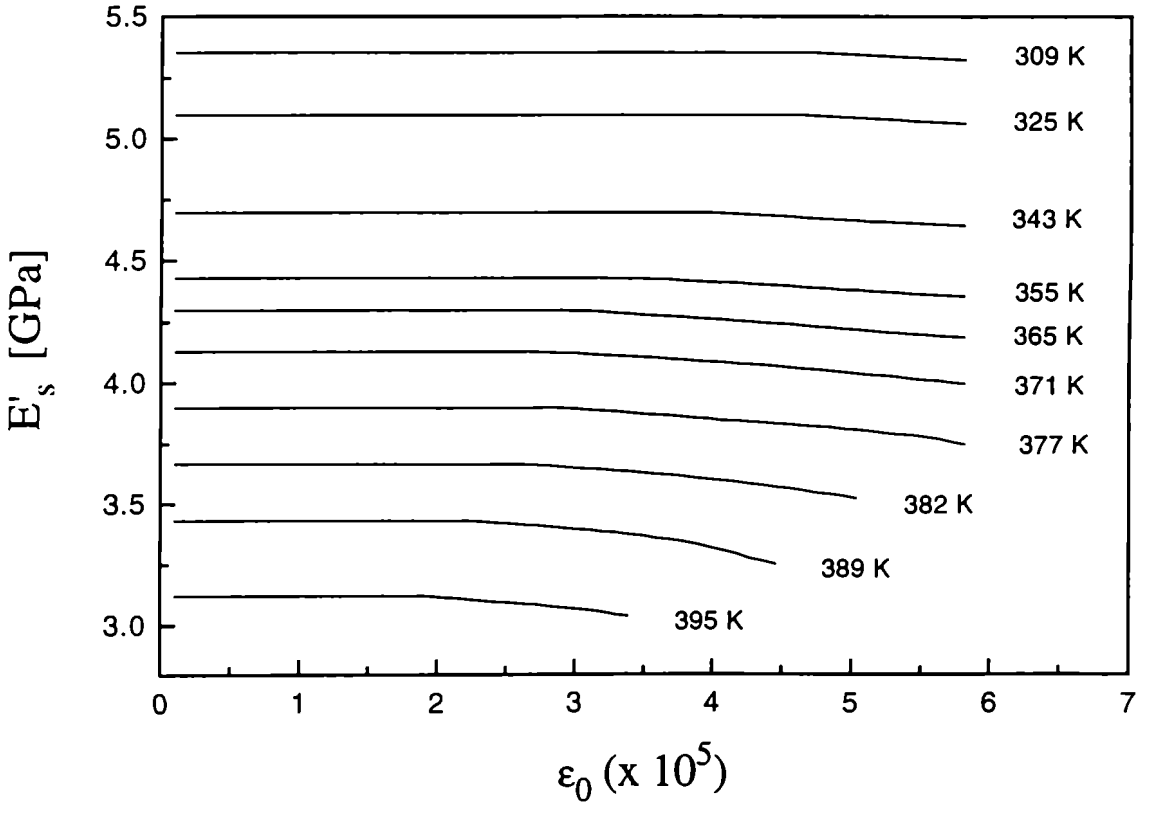


Figura IV.4: E'_s versus ε_0 para la muestra "f" de PMMA

depender de la misma. Dicha dependencia aumenta con la temperatura de medición, (Fig. IV.3). El mismo fenómeno se observa en la variación del módulo con la amplitud de deformación para distintas temperaturas (Fig.IV.4).

Si bien los resultados de las Figs. IV.3 y IV.4 muestran que F_s y E'_s dependen de la amplitud de la deformación aplicada, el rango de deformaciones donde se observa el efecto es muy pequeño. Las Figuras IV.5 y IV.6 muestran, la dependencia de F_s y E'_s con la amplitud de la deformación aplicada, obtenidas con el segundo dispositivo construido (ver III.2.3), en el caso de la muestra de PMMA indicada con la letra "a" en la Tabla III.2. En ambas gráficas el parámetro es la temperatura.

Una comparación entre las Figuras IV.3 y IV.5 indica que los valores que toma la F_s en la muestra de PMMA "f" difieren de los que se obtienen para la muestra "a". Este hecho puede atribuirse a que el material de la muestra extraída de la parte central de la barra de 12 mm de diámetro (muestra "a") prácticamente no se encuentra afectado por método el fabricación del mismo, en cambio el de la cortada directamente de una barra de 3 mm (muestra "f") lo está fuertemente (ver III.3.1.a). Por lo tanto, en la comparación con los datos publicados en la literatura así como en la comparación con los otros materiales se emplearán los resultados de la muestra "a".

La dependencia de la fricción interna y del módulo de Young de almacenamiento con la amplitud de deformación para: PVC, PSc y PSa se observan en las Figuras IV.7, IV.8, IV.9 , IV.10, IV.11 y IV.12 respectivamente.

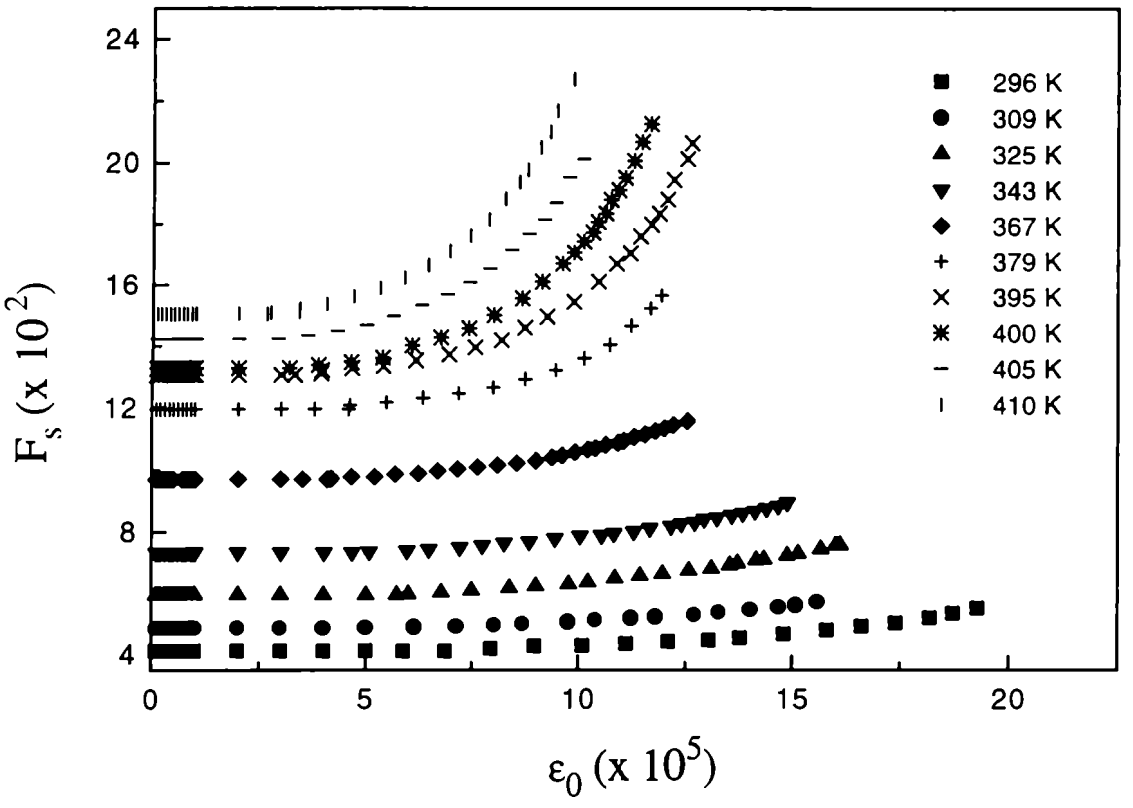


Figura IV.5: F_s versus ε_0 para PMMA (muestra a)

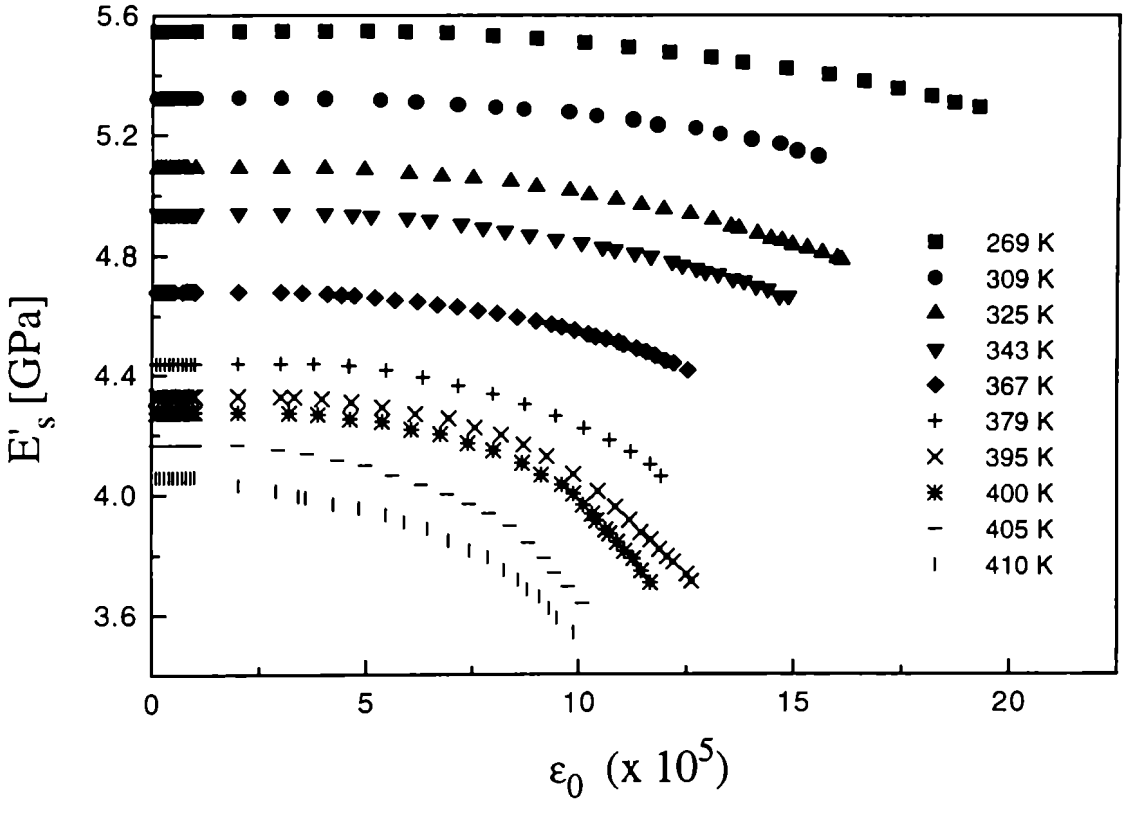


Figura IV.6: E'_s versus ε_0 para PMMA (muestra a)

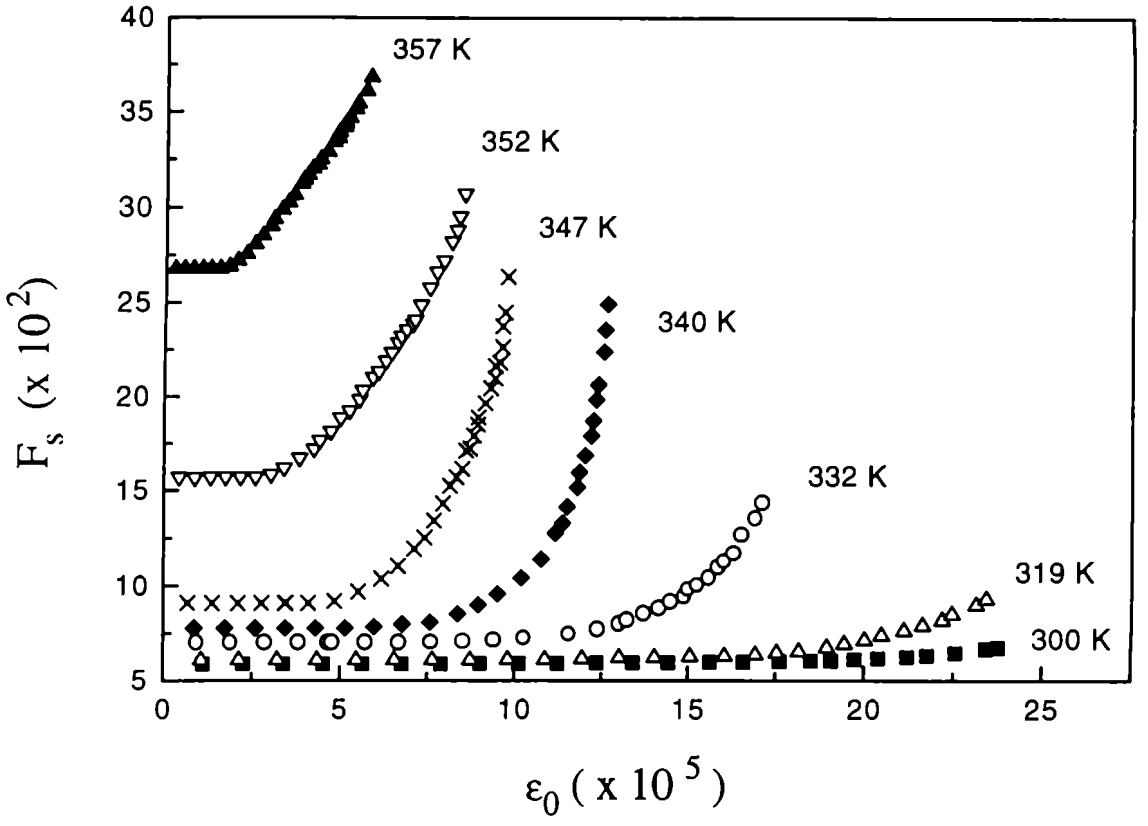


Figura IV.7: F_s versus ε_0 para PVC

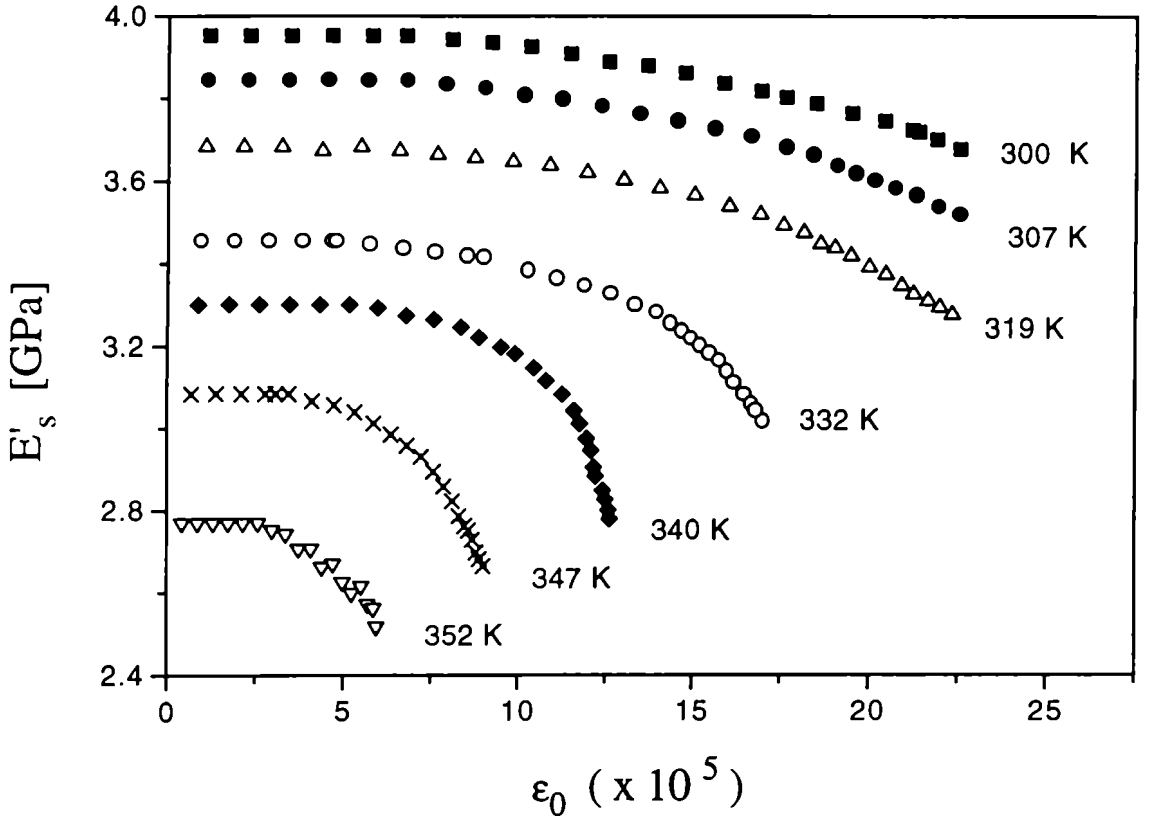


Figura IV.8: E'_s versus ε_0 para PVC

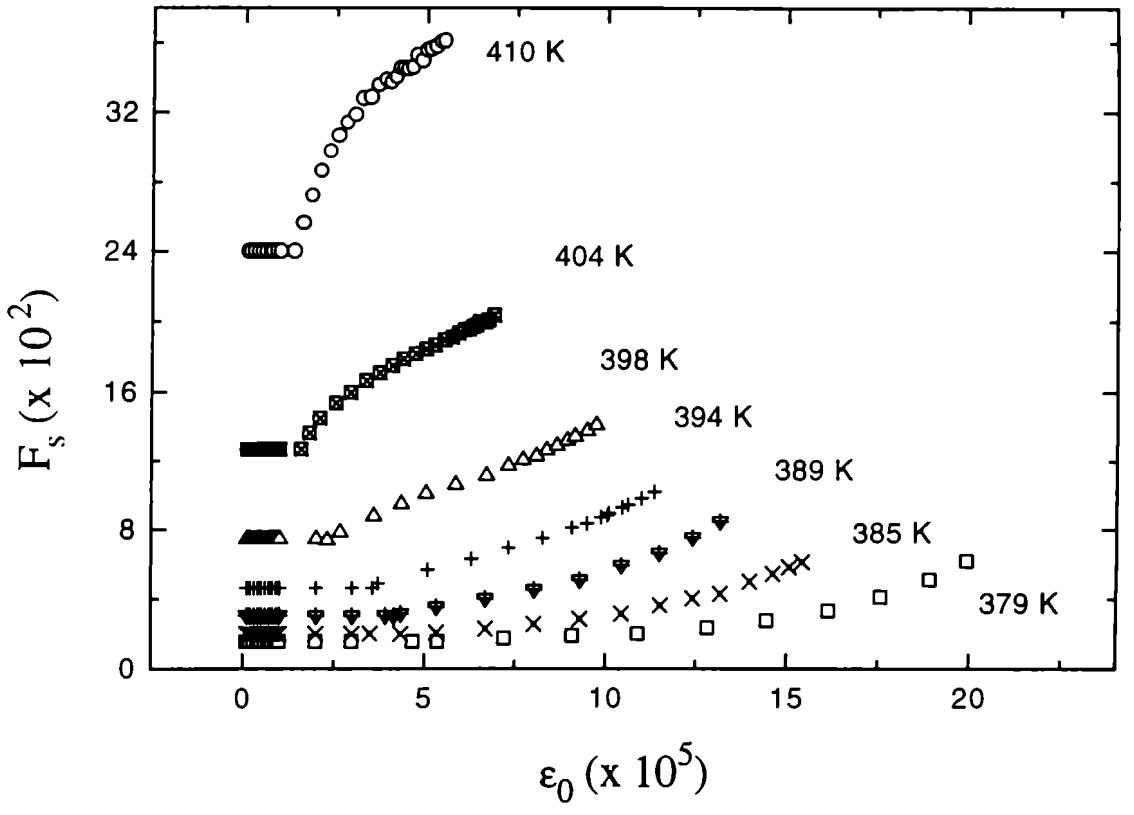


Figura IV.9: F_s versus ε_0 para PSc

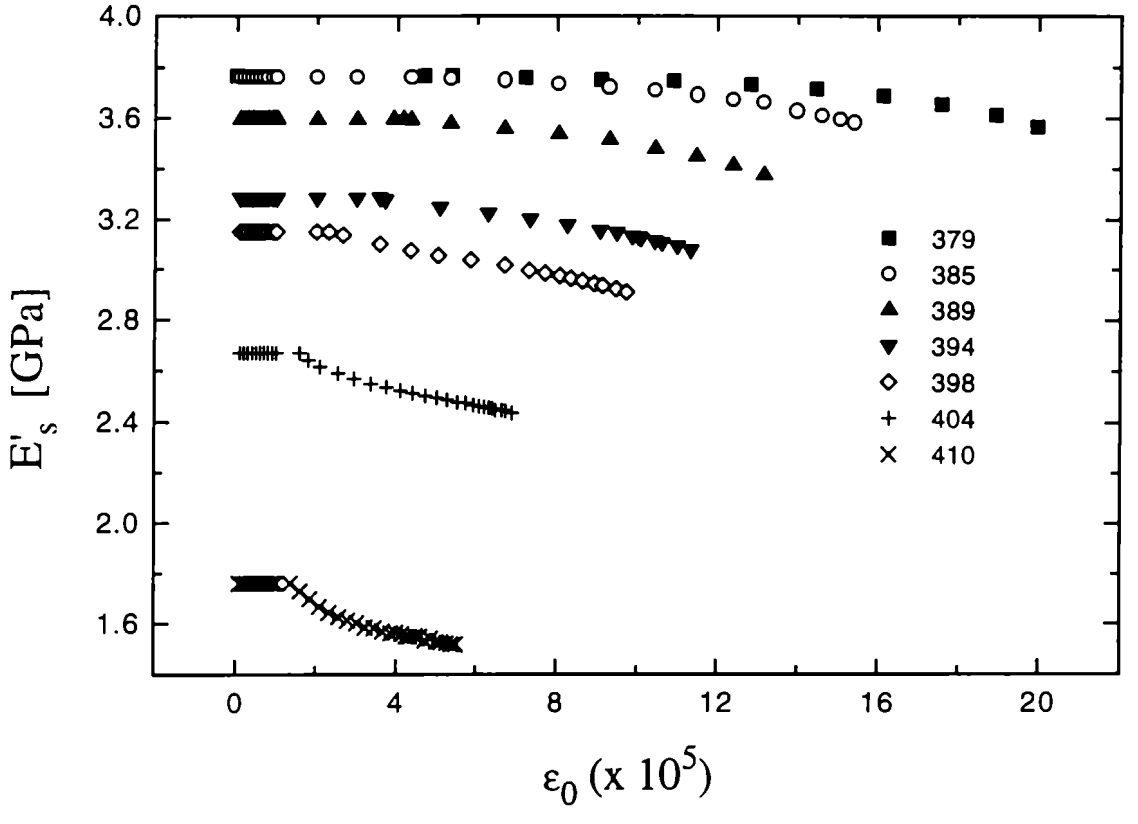


Figura IV.10: E'_s versus ε_0 para PSc

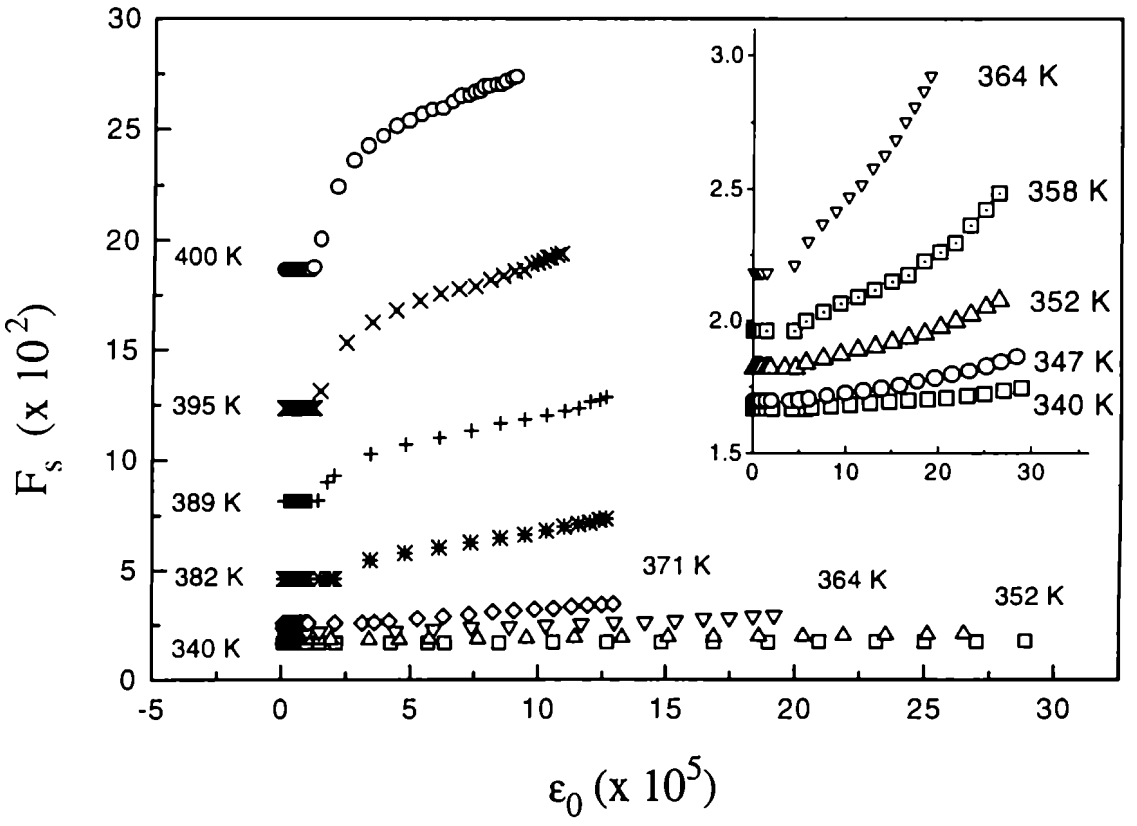


Figura IV.11: F_s versus ε_0 para PSa

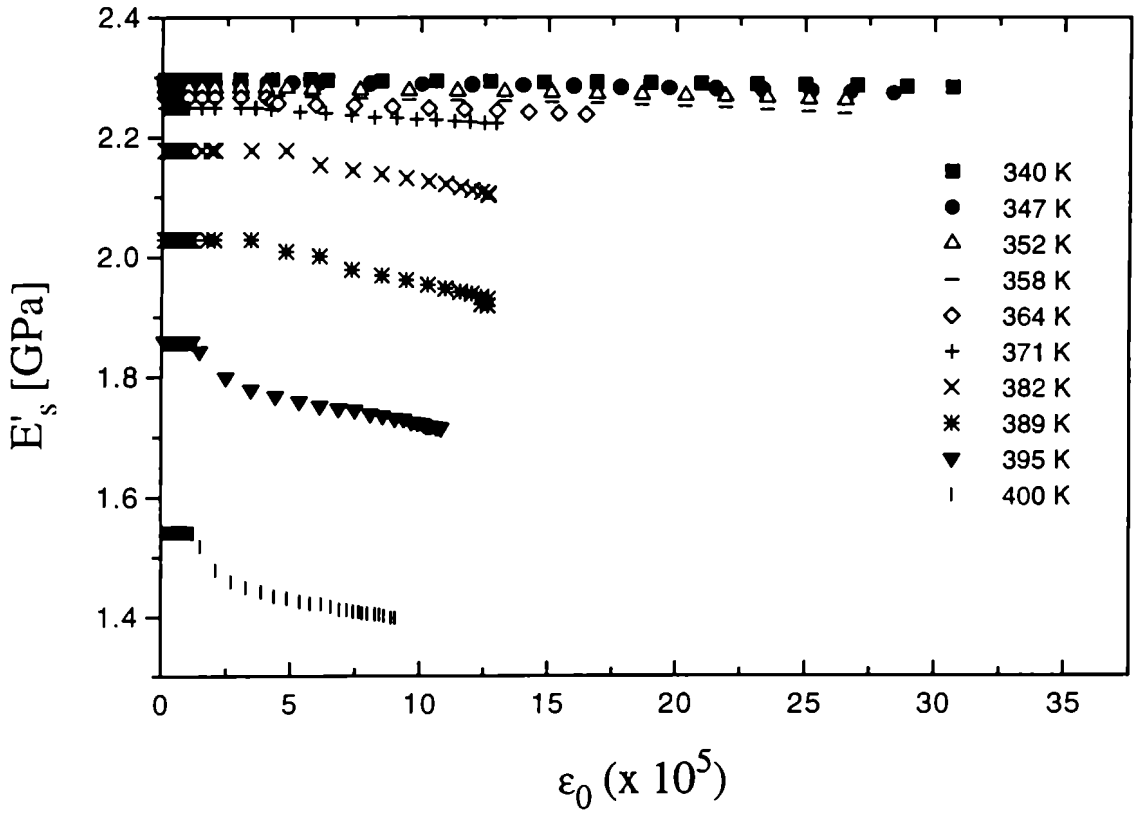


Figura IV.12: E'_s versus ε_0 para PSa

Las Figs. IV.5 a IV.12 muestran que en todos los materiales estudiados existe una deformación crítica, $\epsilon_0 = \epsilon_c$, a partir de la cual las propiedades mecánicas se apartan de un comportamiento lineal. El valor de ϵ_c para cada temperatura se puede obtener gráficamente, o como la deformación a partir de la cual cambia en un porcentaje determinado la propiedad dinámica. Los valores de ϵ_c obtenidos usando el método gráfico, a partir de la dependencia del módulo de Young o de la fricción interna, son idénticos. Los resultados para todos los polímeros estudiados se observan en la Fig. IV.13. La dependencia funcional de ϵ_c con la temperatura depende de cada polímero en particular, sin embargo, en todos los casos se observa una disminución de dicha deformación crítica con el aumento de la temperatura.

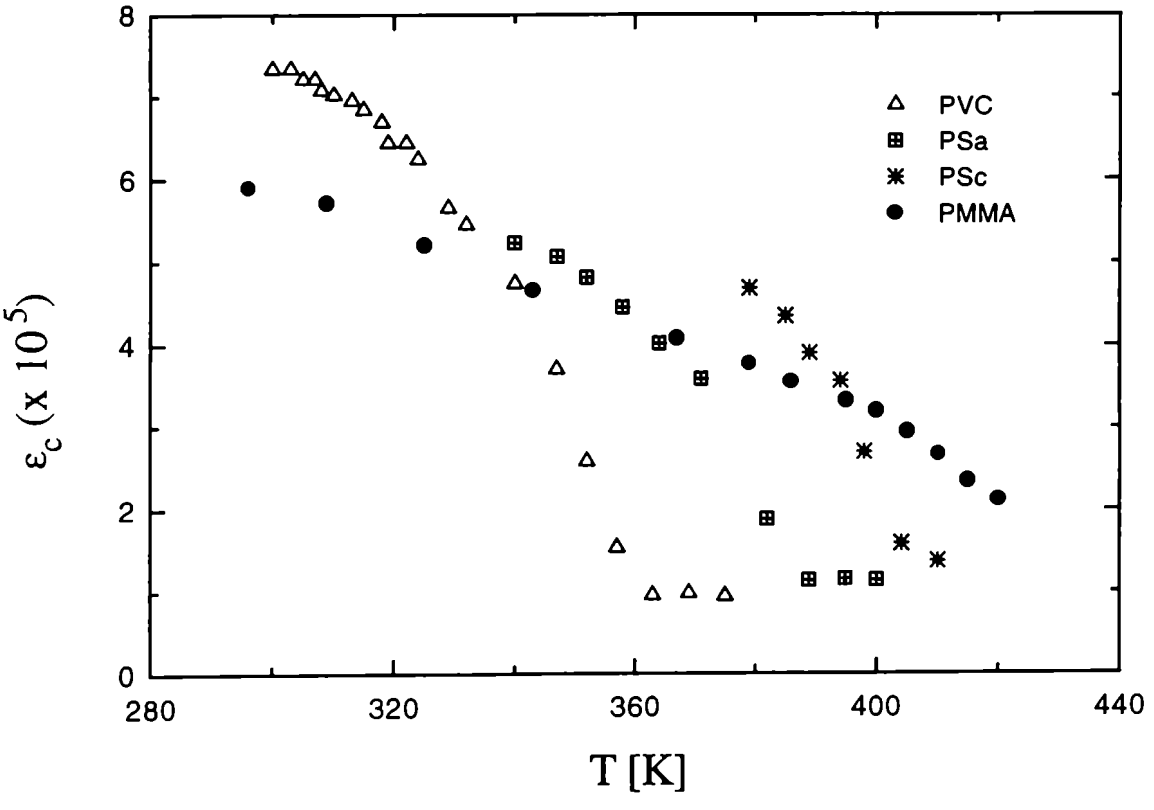


Figura IV.13: Dependencia de la deformación crítica con la temperatura

Conocido el valor de ϵ_c a cada temperatura las propiedades mecánicas pueden estudiarse como una suma de dos componentes: una independiente y otra dependiente de la amplitud de la deformación aplicada. De acuerdo con Povolo y Gibala [1] la fricción interna total puede escribirse como:

$$F_s = F_I + F_H \qquad \text{(IV.1)}$$

donde F_I es la parte de la fricción interna independiente de la amplitud de deformación y F_H es la dependiente. El mismo tratamiento se puede realizar con el módulo de Young de almacenamiento:

$$E_s' = E_I' + E_H' \qquad \text{(IV.2)}$$

O sea, el módulo $E_s' = E_I'$, ($F_s = F_I$), para amplitudes de deformación $\epsilon \leq \epsilon_c$ y para $\epsilon > \epsilon_c$ se cumple que E_s' E_H', ($F_s = F_H$).

IV.1 Propiedades mecánicas. Parte independiente de la amplitud de deformación

Las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos son fuertemente afectadas por la temperatura (Item I.2.1.1). Esto se debe básicamente a dos efectos: a) la dilatación térmica, causante de las pequeñas modificaciones y b) las relajaciones estructurales, también llamadas transiciones primarias y secundarias, que son las que provocan los cambios realmente importantes en todas las propiedades mecánicas.

La Fig.IV.14 muestra la variación de E_I', con la temperatura, para cada uno de los materiales estudiados.

Los resultados en PSa y PSc son un ejemplo claro de lo expuesto anteriormente, o sea, a bajas temperaturas se observa una muy leve disminución en el valor del módulo, provocada por el coeficiente de dilatación térmica mientras que a partir de determinada temperatura se produce una variación abrupta, causada por la relajación α.

Nótese que tanto en PVC como en PMMA no se observa una separación marcada entre, una zona en donde se producen variaciones suaves del módulo y una en donde varía abruptamente como en los poliestirenos.

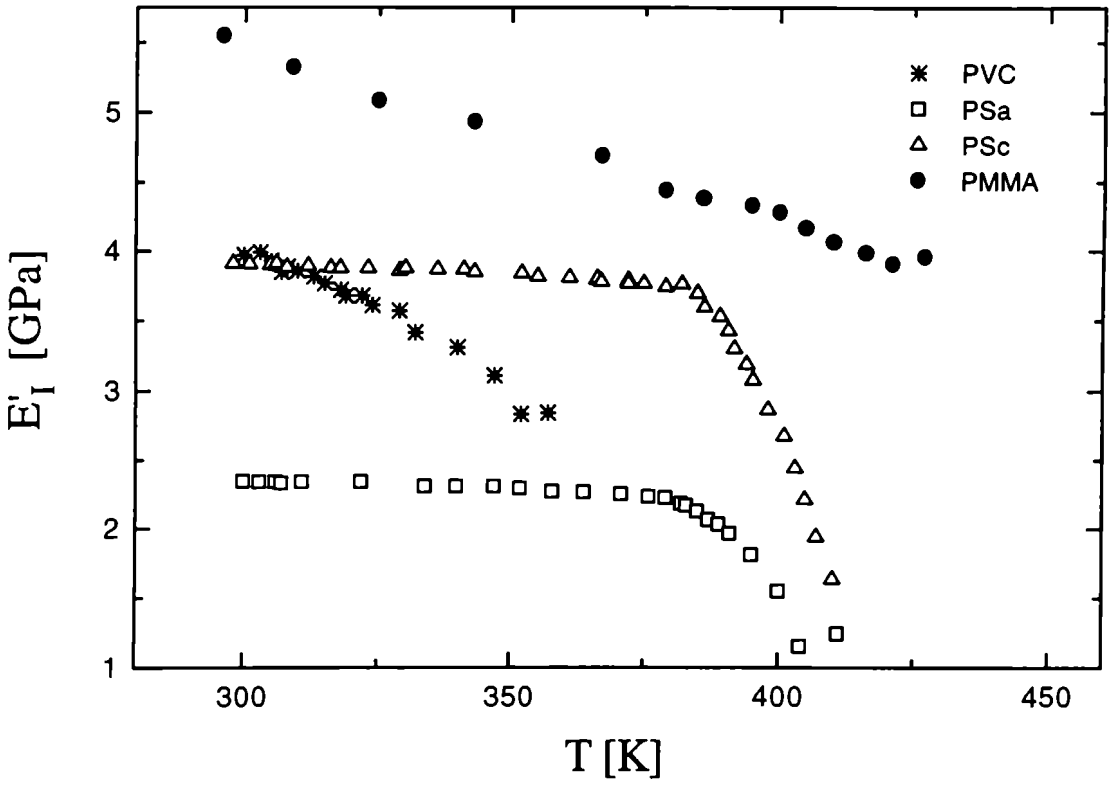


Figura IV.14: Componente independiente del módulo de Young en función de la temperatura

Los valores de E_I' obtenidos a 50 kHz y a temperatura ambiente en todos los materiales estudiados, son mayores que los que resultan a partir de ensayos cuasi-estáticos [2a, 2b y 2c]. Una

comparación entre ambos figura en la Tabla IV.1.

Material	E_I' [GPa] (50 kHz)	E_I' [GPa] (tracción)
PMMA	5.44	3.3
PVC	3.97	3.0
PSc	3.90	3.2 - 3.4
PSa	2.35	-

Tabla IV.1: Comparación entre los módulos de Young medidos a 50 kHz con los obtenidos en ensayos cuasi-estáticos.

Las diferencias que se observan en la Tabla IV.1 en el caso del PVC y del PSc son de alrededor del 25 % mientras que el caso del PMMA es del 45%. Estas diferencias pueden entenderse mediante el principio de superposición tiempo - temperatura. De acuerdo con éste (I.3.2), el efecto de una disminución en la temperatura (lo cual causa un aumento en el módulo elástico (I.2)) es similar al de un aumento en la frecuencia. Von Werner Sommer [3], por ejemplo, reporta para el PVC, un valor de 3.55 GPa para una frecuencia de 10 kHz. Lewis [4] encuentra para el módulo de Young en Poliestireno a 1 MHz un valor de 3.6 GPa y Wada [5], a la misma frecuencia obtiene un valor de 3.8 GPa. En caso del PMMA, existe en la literatura una gran variedad de valores para los módulo elásticos a temperatura ambiente. Muzeau y Perez [6] obtienen para el módulo de corte, **G'~ E'/3**, un valor de 0.65 GPa (**E'**~ 1.95 GPa), a 1 Hz. Lefebvre y Escaig [7] reportan **G'** = 1.63 GPa (**E'** ~ 4.89 GPa) a 7.8 Hz. Read [8] encuentra **E'** ~ 3.6 GPa a 1 Hz y **E'**~ 4.8 GPa a 40 Hz. Finalmente Koppelmann [9] mide en un gran rango de frecuencias en PMMA y obtiene para una frecuencia de 1 Hz **E'** = 3.6 GPa y para 10 kHz **E'** = 5.42 GPa.

En lo que respecta al Poliestireno alto impacto, no existen datos en la literatura sobre sus características, por lo tanto, la única referencia son los datos que suministra el fabricante, obtenidos según un ensayo de tracción realizado de acuerdo a la norma ASTM D-638. Éste encuentra para el módulo de elasticidad en PSa un valor de 1.898 GPa y en el caso del PSc, **E'** = 3.174 GPa, valor que es similar al encontrado en la referencia [2c] para el Poliestireno.

La variación de la fricción interna con la temperatura para cada uno de los materiales estudiados se muestra en la Fig. IV.15.

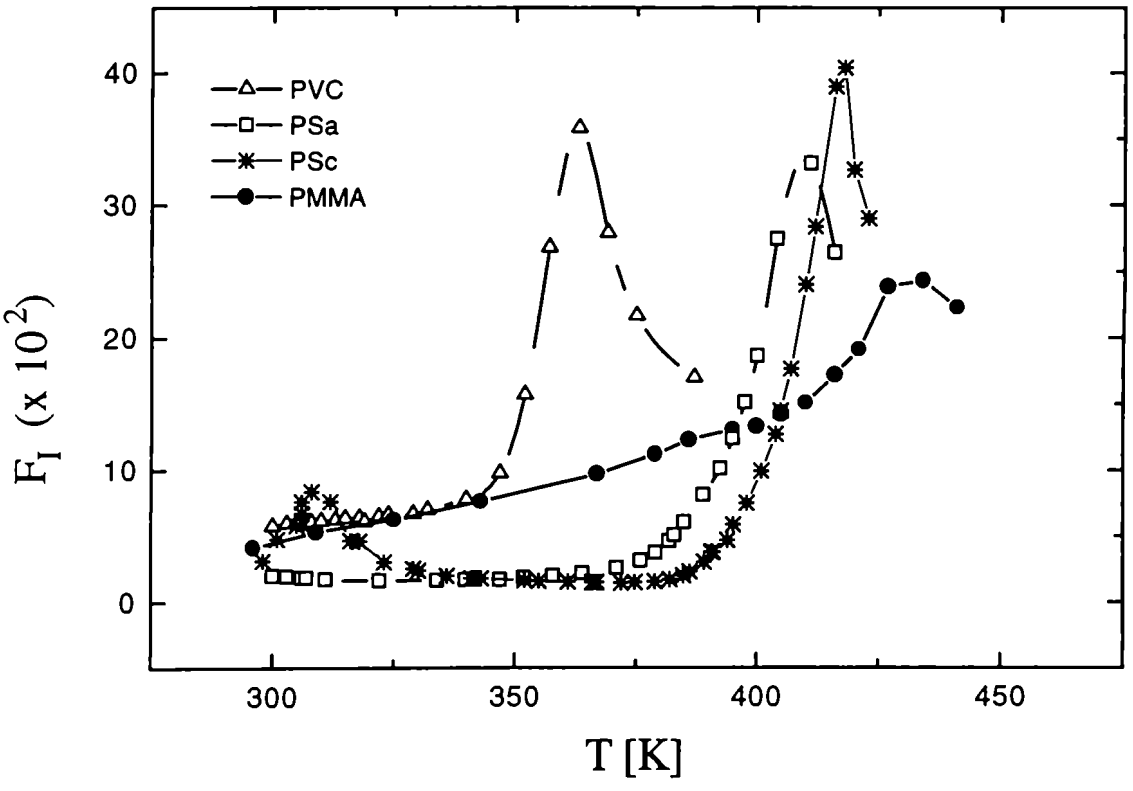


Figura IV.15: Fricción interna independiente de la amplitud de deformación en función de la temperatura

La altura del pico correspondiente a la relajación α, no tiene sentido físico ya que, en la temperatura en la que ocurre el

máximo, la fricción interna aumenta tanto que es imposible medir con un **OC3** o con la mayoría de los péndulos de torsión.

En el caso del PVC y de los dos poliestirenos la relajación α está bastante bien definida, en cambio en el PMMA no ocurre lo mismo. Sin embargo, en todos los casos, puede definirse una temperatura asociada a la relajación α, o temperatura de transición vítrea, Tg. Los valores encontrados para la $\mathbf{F_I}$ a temperatura ambiente son del orden de los encontrados en la literatura. En el caso del PMMA, Heijboer [10] publica un valor de 5×10^{-2} para la $\mathbf{F_I}$ a una frecuencia de 2 kHz, Wunderlich [2a] encuentra a 1 kHz un factor de disipación de 5.5×10^{-2} y 1.4×10^{-2} a 1 MHz, mientras que el valor obtenido a 50 kHz es de 4×10^{-2} (Fig. IV.15).

Boyer y Turley [11] encuentran para la fricción interna del Poliestireno cristal a 1 Hz un valor 4.12×10^{-2}. El valor a 50 kHz según la Fig. IV.15, para el PSc, es de 3.1×10^{-2}, y de 1.9×10^{-2} para el poliestireno alto impacto.

En el caso del PVC, Von Werner Sommer [3] encuentran a 10 kHz y 298 K un valor de 3×10^{-2}. El valor a 50 kHz según la Fig. IV.15 es de 5.7×10^{-2}. Cabe notar que el valor de la fricción interna a una dada temperatura es fuertemente dependiente de la existencia de una relajación a esa temperatura en particular si se observa una ampliación de la curva $\mathbf{F_I}$ para temperaturas entre 298 K y 345 K, (Fig. IV.16), se observa que en ese rango de temperaturas aparece, a 50 kHz, una relajación secundaria lo que explicaría el aumento del valor de la $\mathbf{F_I}$.

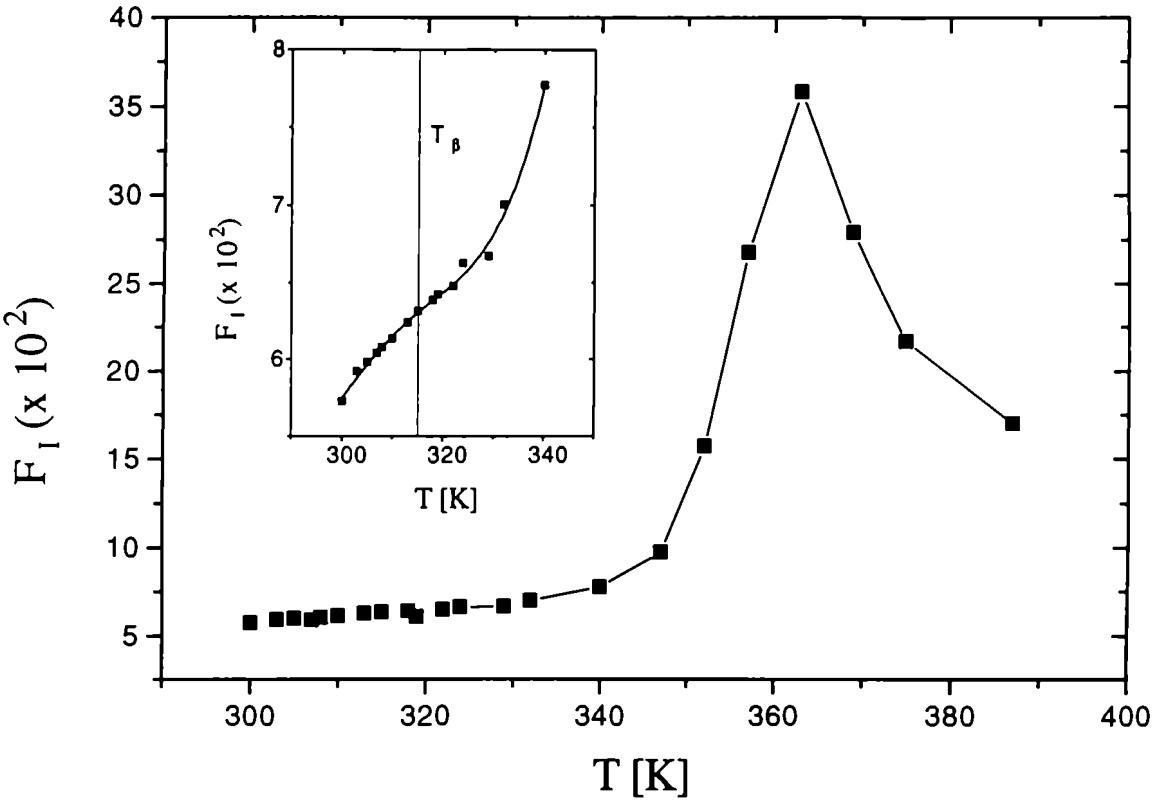


Figura IV.16: Fricción interna independiente de la amplitud de deformación en una muestra de PVC

IV.1.1 Influencia del tratamiento termomecánico aplicado a las muestras

a) PMMA

La Fig.IV.17 muestra la fricción interna independiente de la amplitud de deformación para temperaturas entre 293 K y 440 K, para una muestra de PMMA en la condición "como recibida" identificada en la Tabla III.2 con la letra "**a**". Las mediciones se realizaron como se indicó en el item III.2.3. La curva identificada con "$\mathbf{a_2}$", en la misma figura, es la $\mathbf{F_I}$ que resulta al volver a medir a la

misma muestra "**a**" 12 hs después sin haberla sacado del horno. Los subíndices 3 y 4 indican, respectivamente, a la tercer y cuarta medición de la misma muestra "**a**". En la primer medición, alrededor de los 390 K se observa un leve incremento de la fricción interna, éste, desaparece en la segunda corrida la que es coincidente con la 3ra y 4ta medición.

La Fig. IV.18 muestra una comparación entre la variación de la fricción interna con la temperatura, de la muestra "**a**" con las de las muestras "**b**" (calentada 2 hs a 413 K y colocada en la heladera), "**c**" templada (calentada 2 hs a 413 K e inmediatamente sumergida en un baño de agua e hielo) y "d" recocida (calentada 2 hs a 413 K y enfriada dentro del baño térmico). Nótese que no se observan diferencias entre el efecto que causa en la $\mathbf{F_I}$ el tratamiento térmico de la muestra "**b**" y el de la "**c**". En ambos casos el pequeño pico que se observaba en la muestra "**a**" para T ≈ 390 K parece ensancharse y desplazarse levemente hacia temperaturas menores T ≈ 380 K y, la ladera izquierda de la relajación α se corre en el mismo sentido. En el caso del recocido, muestra "**d**", se observa una disminución apreciable en el valor de la $\mathbf{F_I}$ sobre todo en la zona alrededor de los T ≈ 380 K, y en este caso la ladera izquierda de la relajación α se desplaza, muy levemente, hacia temperaturas mayores.

La Fig. IV.19 muestra la variación de la fricción interna con la temperatura para la muestra "**c**". Las mediciones se realizaron en forma idéntica a las de la muestra "**a**" y los subíndices 2, 3, 4 y 5 tienen el mismo significado, en forma idéntica a las de la

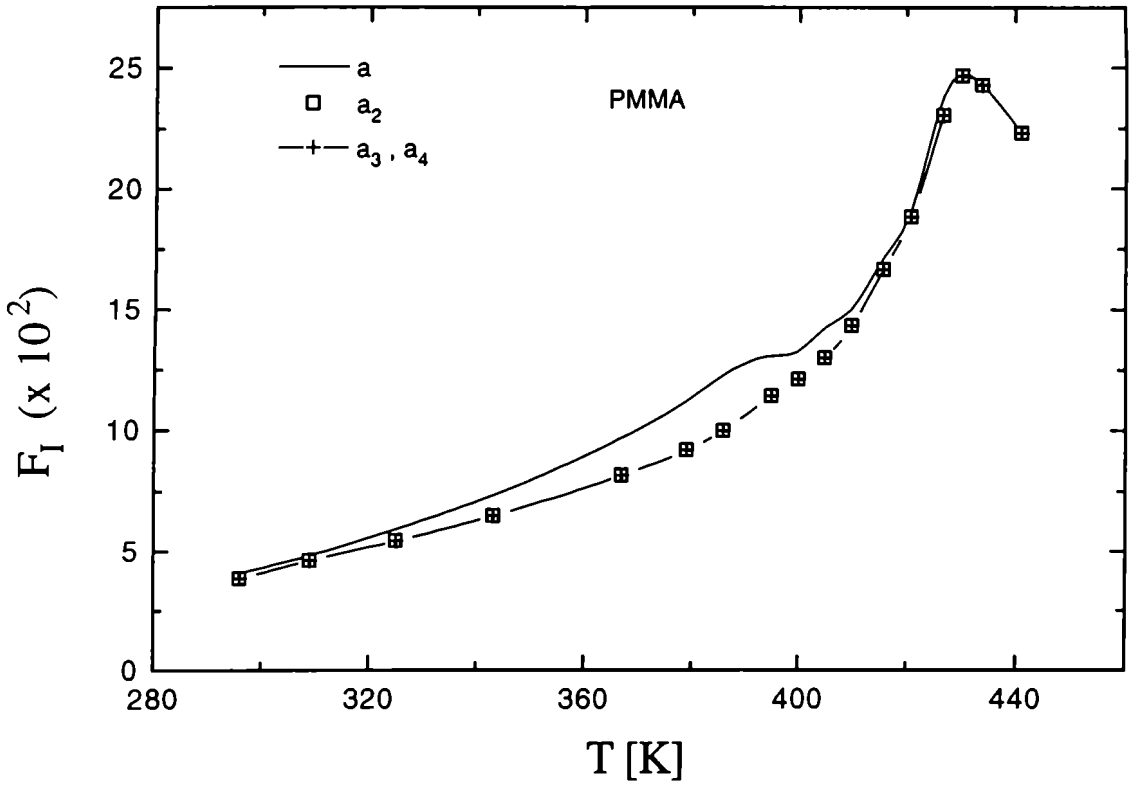


Figura IV.17: Sucesivas mediciones de la misma muestra

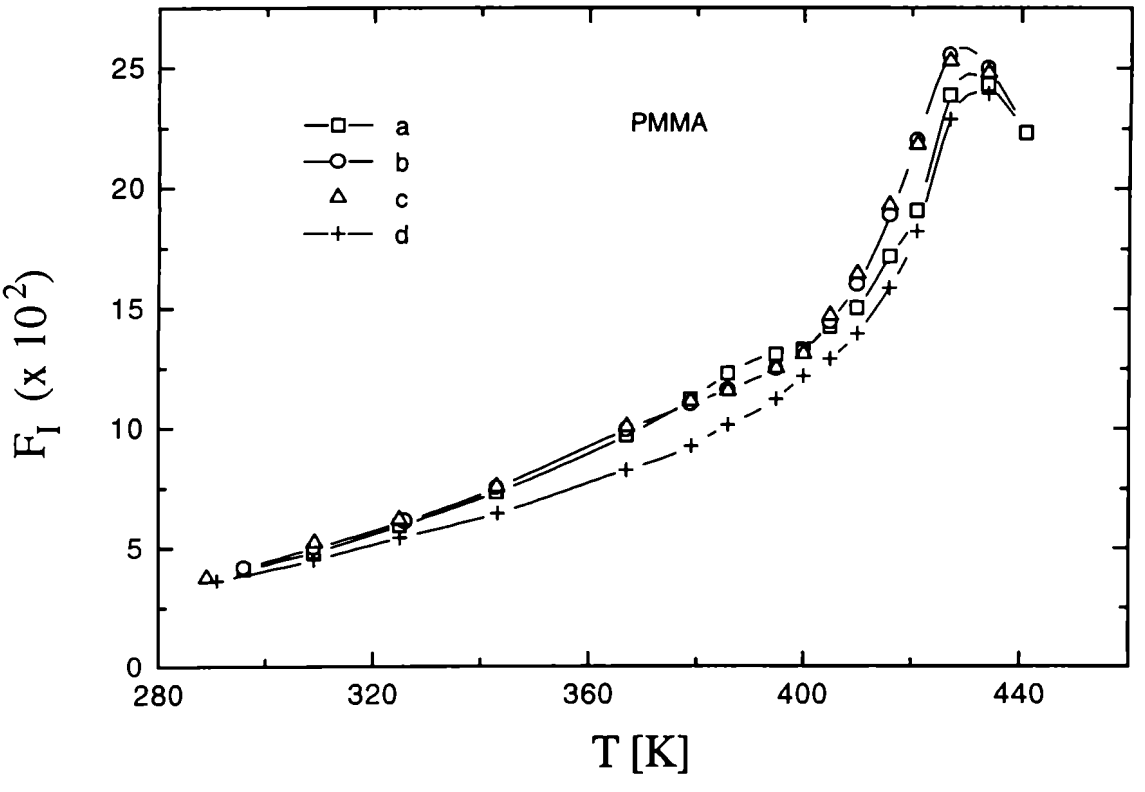


Figura IV.18: Influencia del tratamiento térmico en la fricción interna

muestra "**a**" y los subíndices 2, 3, 4 y 5 tienen el mismo significado, o sea indican el número de medición realizado sobre la misma muestra. La 2da corrida, $\mathbf{c_2}$, comienza a borrar la relajación que se observa en la $\mathbf{F_I}$ de la muestra "**c**" para T ≈ 380 K pero ésta, desaparece por completo recién en la tercer medición $\mathbf{C_3}$, la que es estable como lo muestran la 4ta y 5ta corrida.

No existen diferencias significativas entre los valores encontrados para la fricción interna entre las muestras "**c**" y "**b**" en ninguna de las mediciones. Por lo tanto, la Fig.IV.19 representa el comportamiento de ambas.

En la muestra recocida "**d**" se llevaron a cabo tres mediciones, en forma idéntica a las realizadas en la muestra "**a**". En ninguna de las corridas se observaron variaciones en la dependencia de la $\mathbf{F_I}$ con la temperatura.

Finalmente en lo que respecta a los tratamientos térmicos del PMMA, vale la pena notar que la medición de $\mathbf{F_I}$ para la muestra "**d**" coincide con la de $\mathbf{a_2}$ y la de $\mathbf{c_3}$.

La Fig IV.20 muestra el efecto que causa sobre la fricción interna una deformación plástica de un 3% generada por tracción, muestra "**e**". Se observa, un pequeño pico en la fricción interna alrededor de los 381 K. Al igual que en el caso de la muestra "**c**" éste, está levemente desplazado hacia temperaturas menores con respecto al que existía en la muestra "**a**". La ladera izquierda de la relajación α sufre el mismo efecto que el que produce el templado, pero mas marcado, o sea el desplazamiento hacia temperaturas menores es mayor. Dado que para producir una deformación plástica sin romper la muestra hubo que realizar la tracción en temperatura [12], la probeta estuvo durante 1 hs a 343 K. Esto le

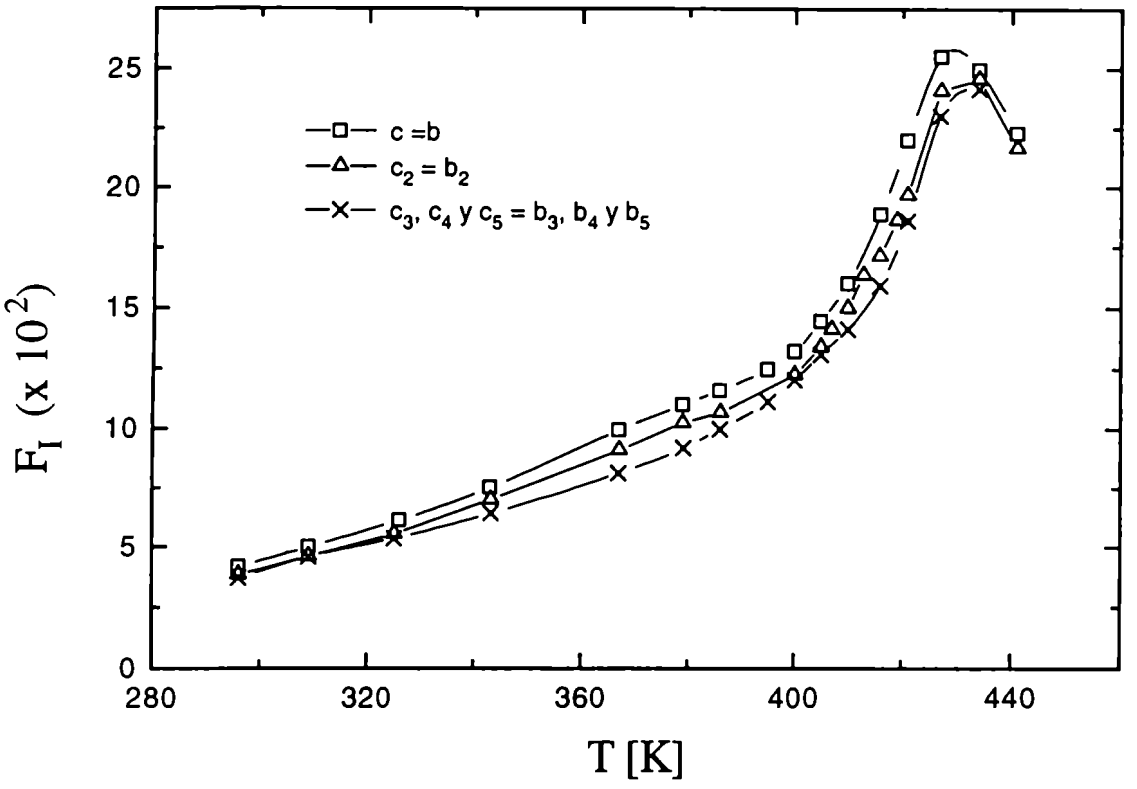


Figura IV.19: Sucesivas mediciones de una muestra templada

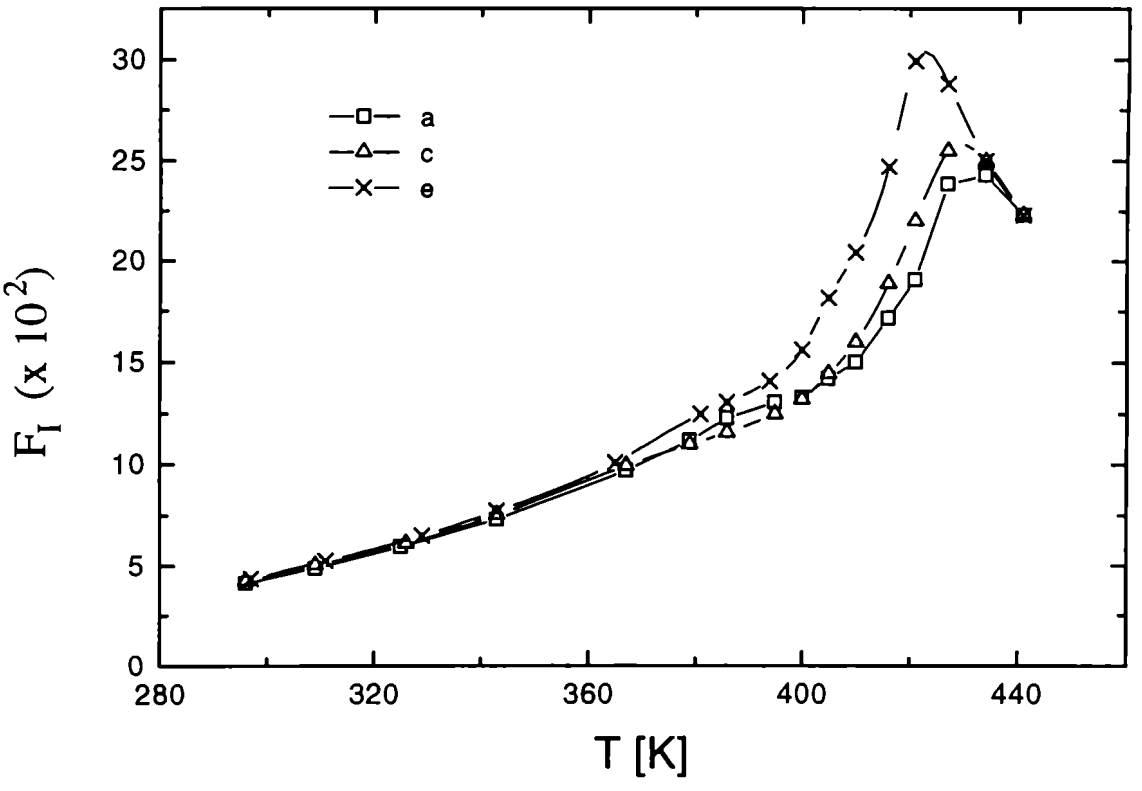


Figura IV.20: Diferencias entre la F_I de una muestra templada "c" y una deformada plásticamente "e"

causó a la muestra un envejecimiento a 343 K. Para evaluar este efecto se sometió a otra muestra durante 1 hs a 343 K y luego se midió la fricción interna. La curva resultante no presentó diferencias con la obtenida para la muestra "**a**". Por lo tanto, las diferencias que se encontraron en la muestra "**e**", con respecto a la "**a**", son sólo ocasionadas por la deformación plástica.

La Fig. IV.21, muestra los efectos que ocasiona una deformación mecánica ya sea por tracción, muestra "**e**", o por el propio mecanizado del material, muestra "**f**". Esta última muestra una fuerte relajación estructural alrededor de los 365 K y la ladera izquierda de la relajación α está mucho mas desplazada hacia temperaturas menores que en el caso de la muestra "**e**".

Finalmente el efecto de los tratamientos termomecánicos sobre el módulo de Young de almacenamiento se observan en la Fig. IV.22. Si bien los efectos son muy pequeños, el recocido produce una disminución en el valor de E_I' y el traccionado un aumento del mismo, el templado causa un efecto curioso, un aumento para temperaturas menores que 385 K, se cruza con el valor que toma para la muestra como recibida y para T > 395 K es menor que el de la muestra "a", pareciéndose al de la muestra recocida.

b) PVC

Los resultados de PVC que se han mostrado previamente fueron obtenidos en muestras de PVC recocido a 373 K durante 2 hs y enfriado dentro del baño térmico. Al igual que en el caso del PMMA recocido, muestra **d**, se realizaron tres mediciones, en la misma probeta de PVC, y no se obtuvieron diferencias significativas entre los valores obtenidos para la fricción interna.

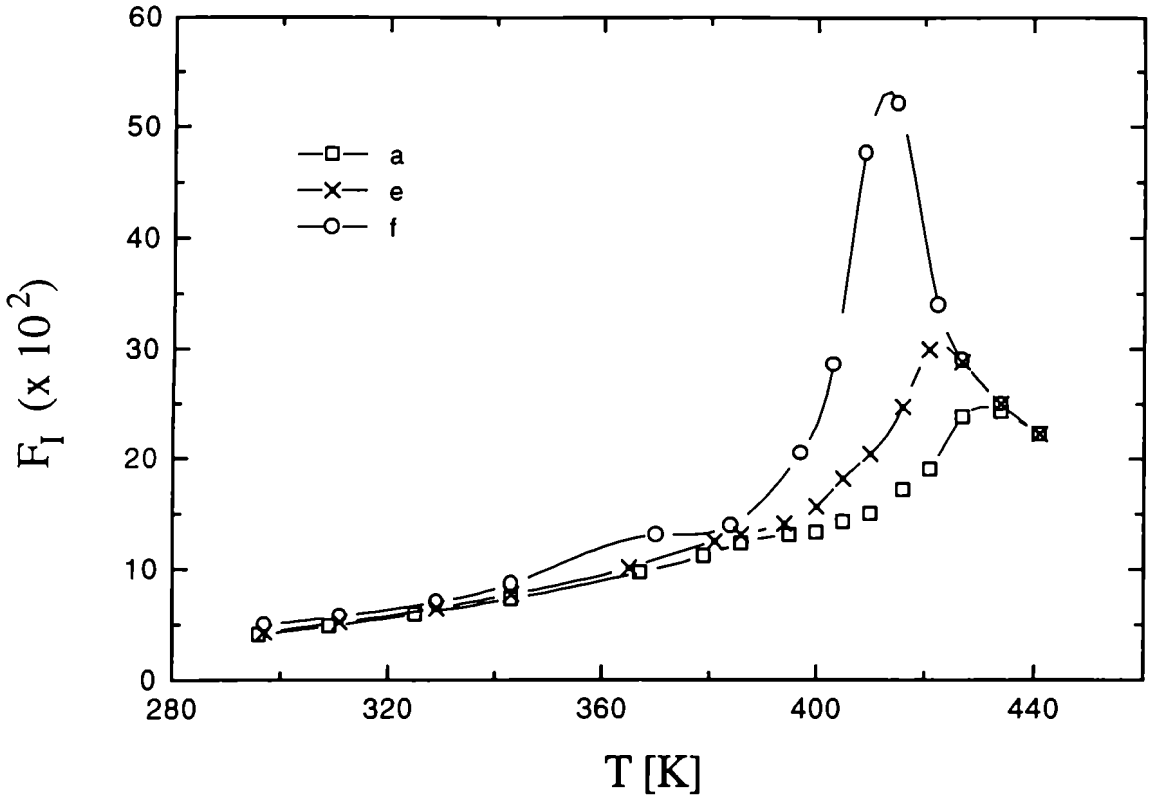


Figura IV.21: Efectos de una deformación mecánica: "e" tracción, "f" mecanizado

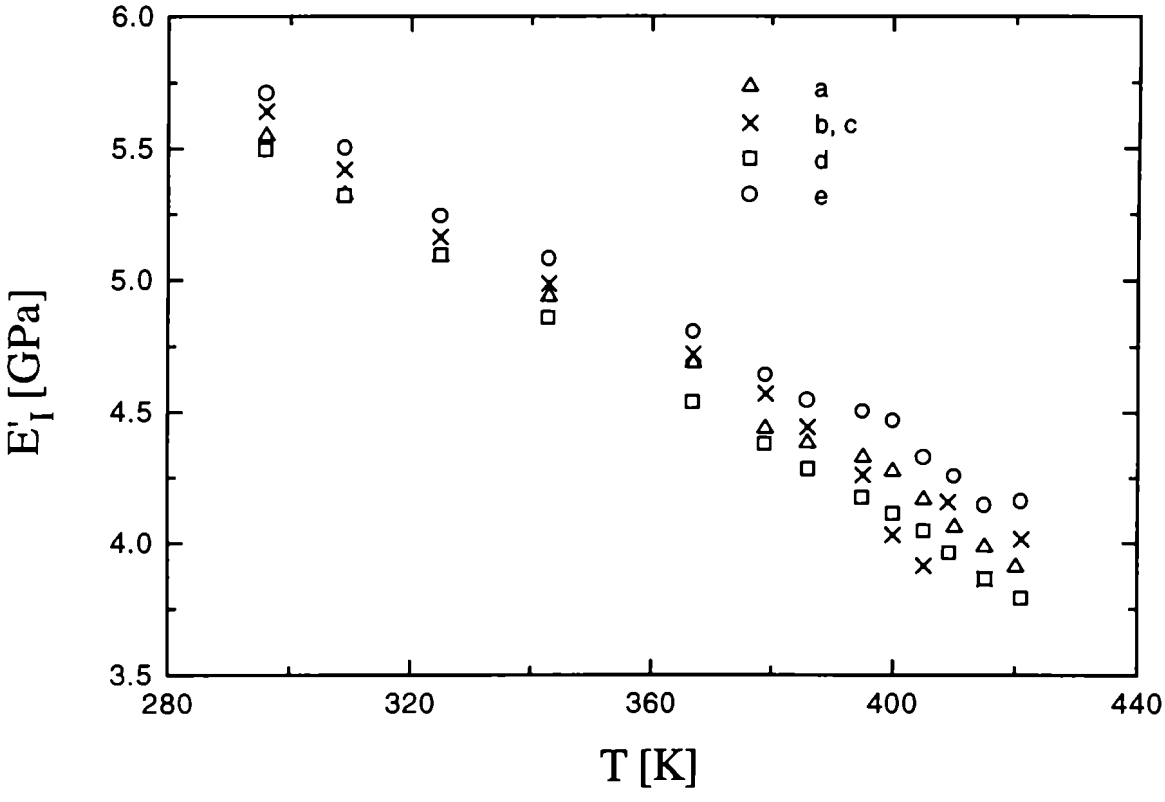


Figura IV.22: Dependencia de E'_I con el tratamiento termomecánico previo

La relajación secundaria que se obtuvo alrededor de los 315 K en la primera medición, aparece en las otras dos en el mismo lugar y con la misma intensidad. Sólo se estudió el PVC "Recocido".

c) PS

La Fig. IV.23 muestra la variación de la fricción interna con la temperatura para el Poliestireno Cristal. Se realizaron 5 mediciones en la misma muestra durante 5 días corridos procediendo en forma idéntica que en el caso del PMMA. En la primera medición, o sea la realizada en el material como recibido, se observan dos relajaciones, una muy pronunciada, cuyo máximo se encuentra alrededor de 308 K y que no presenta cambios con las sucesivas corridas, y otra mucho mas pequeña alrededor de los 380 K, cuya intensidad disminuye en la segunda corrida, **PSc_2**, y no se observa a partir de la tercera medición, **PSc_3**. A partir de está, la **F_I** no se modifica en las sucesivas mediciones.

Los resultados del poliestireno alto impacto se muestran en la Fig. IV.24. Al igual que en el caso del PSc la misma muestra se midió 5 veces. Para temperaturas menores a los 360 K no se observa ninguna diferencia en la **F_I**, entre las sucesivas corridas. No se encuentra la relajación que se veía en el PSc para 308 K, ésta, en el **PSa**, parece estar desplazada hacia temperaturas mas bajas dado que la cola de la curva de **F_I** se levanta para bajas temperaturas. Se sigue observando una relajación alrededor de los 380 K, la que nuevamente desaparece a partir de la tercera medición.

Finalmente, vale la pena notar que en todos los casos existe una curva de **F_I** la que ya no es modificable por sucesivos calentamientos.

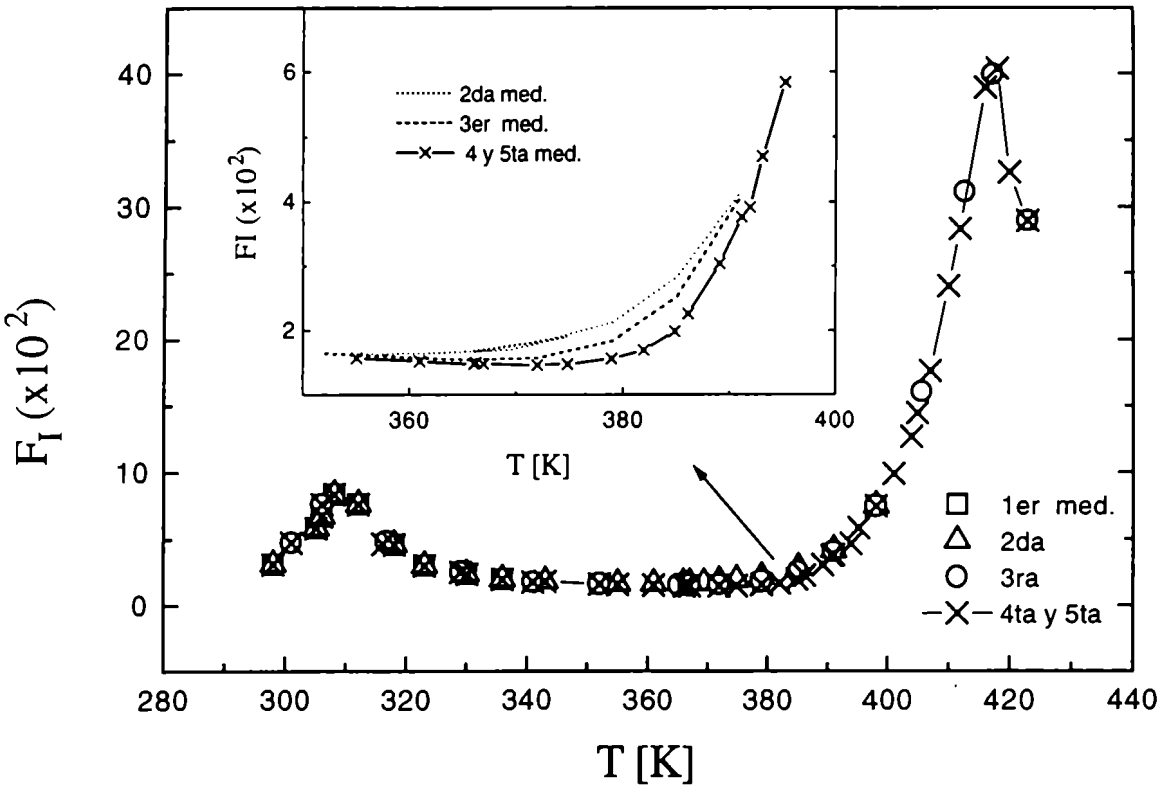


Figura IV.23: Sucesivas mediciones en poliestireno cristal (PSc)

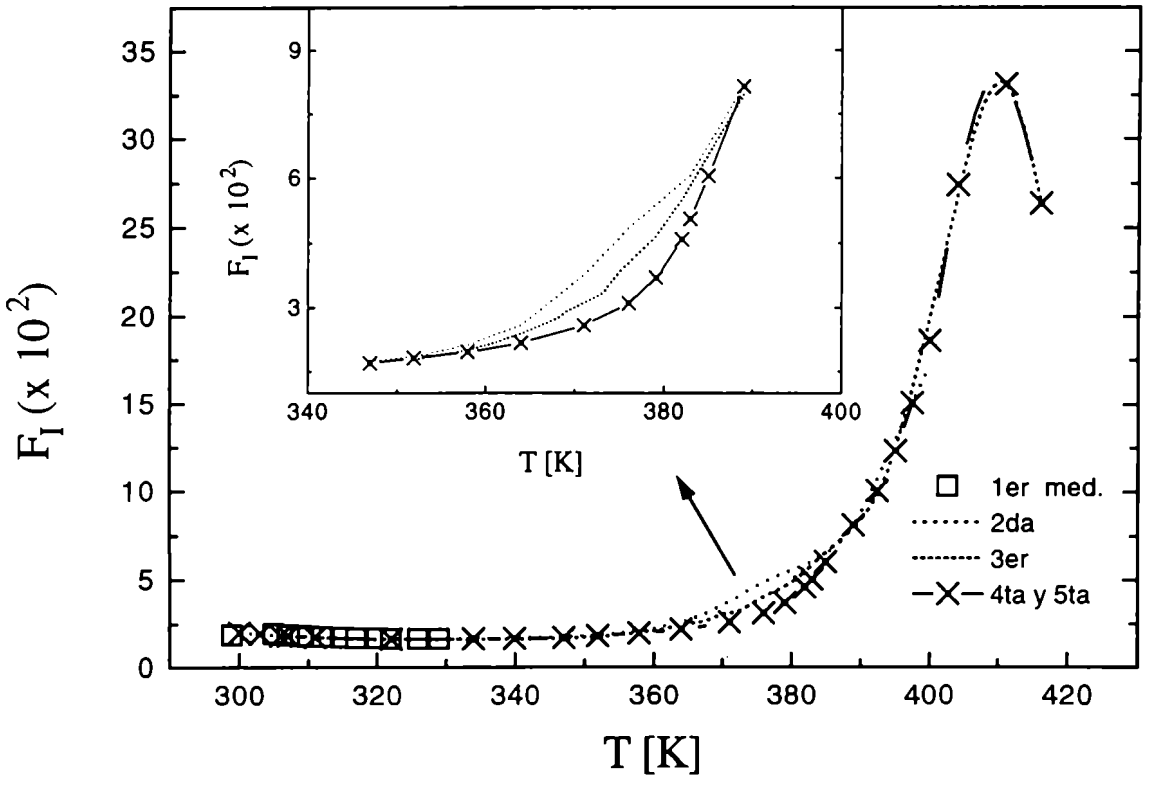


Figura IV.24: Sucesivas mediciones en poliestireno alto impacto (PSa)

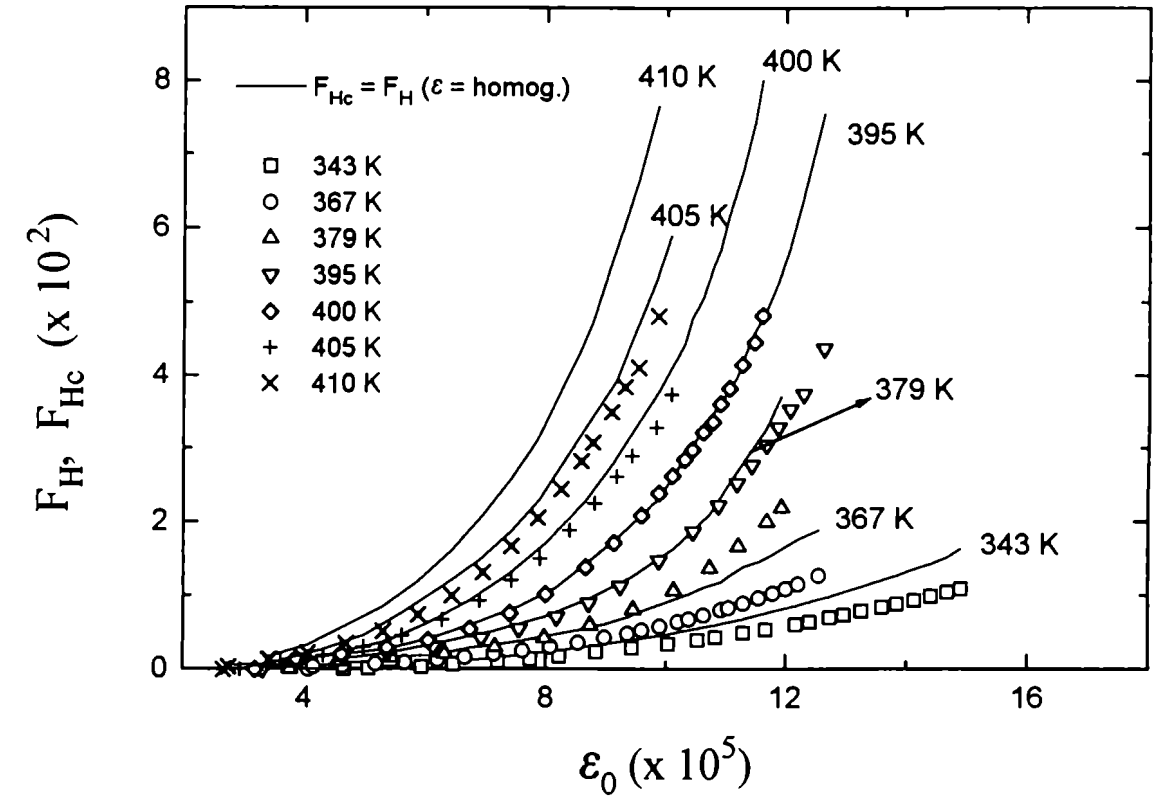
IV.2 Propiedades mecánicas. Parte dependiente de la amplitud de deformación.

La componente dependiente de la amplitud de deformación, de acuerdo a las ecs. (V.1) y (V.2) se obtiene como la diferencia entre la propiedad mecánica total y la parte independiente de la misma. Sin embargo F_H (E'_H) no representa la verdadera dependencia con la amplitud de deformación, ya que ésta fue obtenida mediante una técnica en la cual la deformación, a lo largo de la muestra, no es uniforme durante la medición (ver Cap. III.3). En la parte independiente de la amplitud de deformación esta inhomogeneidad en carece de importancia.

La fricción interna y el defecto en módulo intrínsecos, F_{Hc} y $d_{E',c}$ (ver cap.III.3), se obtuvieron por integración numérica de la ec. (III.17), mediante un programa en lenguaje Fortran.

En las Figuras IV.25 y IV.26 se observa, para el caso de la muestra de PMMA de 3,9 mm, muestra "**a**" en la Tabla III.2, la variación con la amplitud de deformación de la fricción interna, F_H, y del defecto en módulo $\Delta E'/E'_I$ medidos, indicados con símbolos, y sus curvas verdaderas o intrínsecas, F_{Hc} y $d_{E',c}$ indicadas con líneas continuas. Nótese que la verdadera dependencia, o sea la que se mediría a deformación homogénea, es mayor que la que se mide utilizando una técnica resonante, o sea, a una deformación no uniforme.

Las Figuras IV.27 y IV.28 muestran, la variación de la fricción interna y del defecto en módulo intrínsecos con la amplitud de deformación, a diferentes temperaturas, para el PVC. Se observa, al igual que en el caso del polimetacrilato de metilo, que



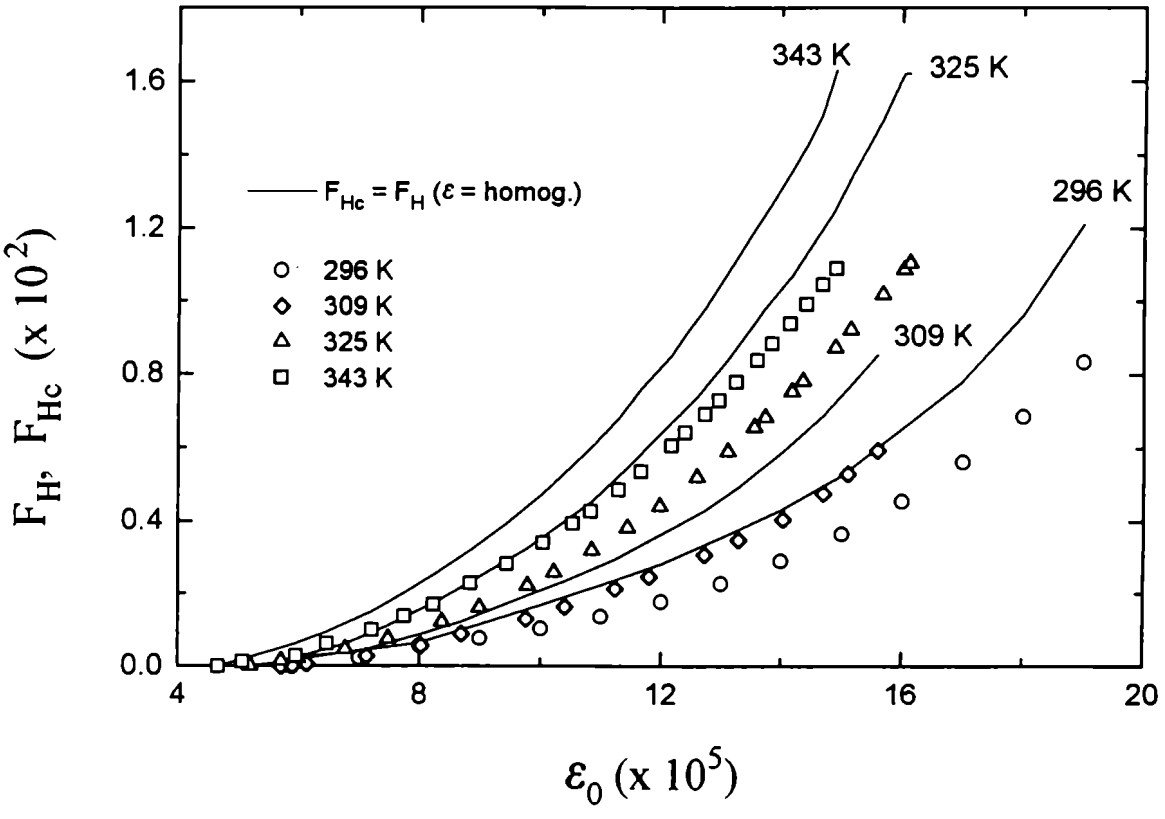
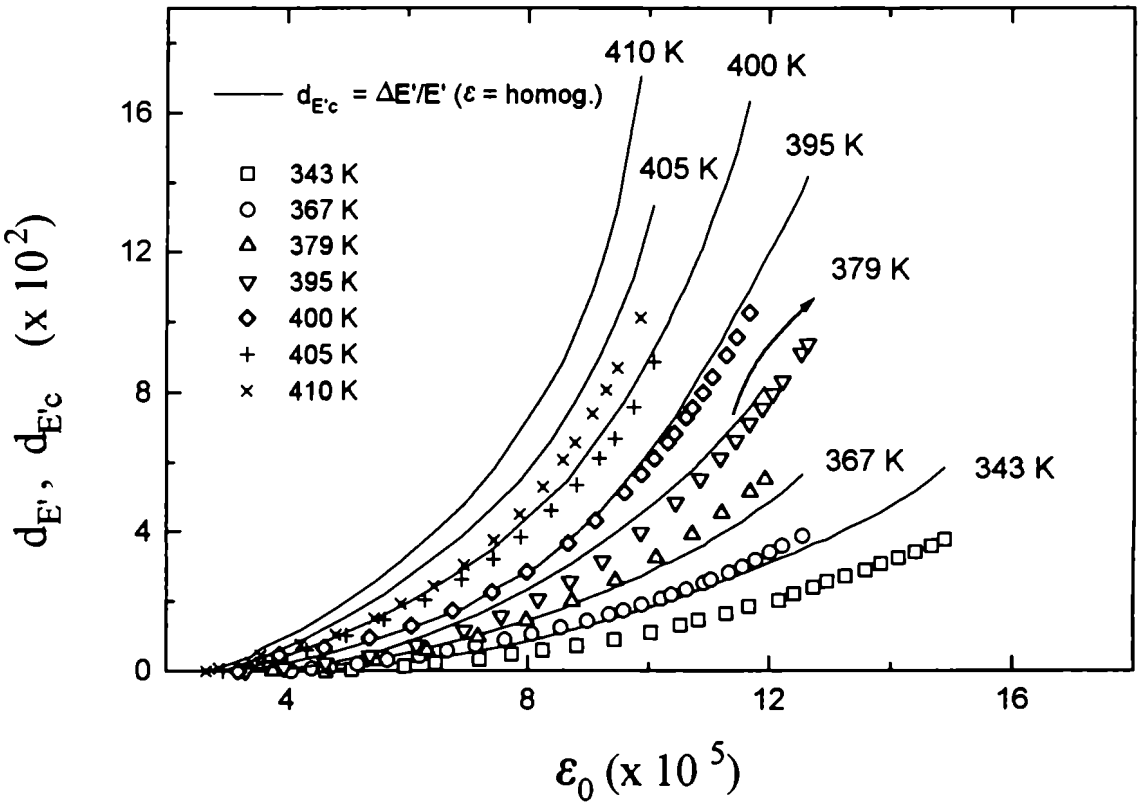


Figura IV.25: Comparación entre la F_H medida y la intrínseca F_{Hc} (obtenida por cálculo) para la muestra "a" de PMMA



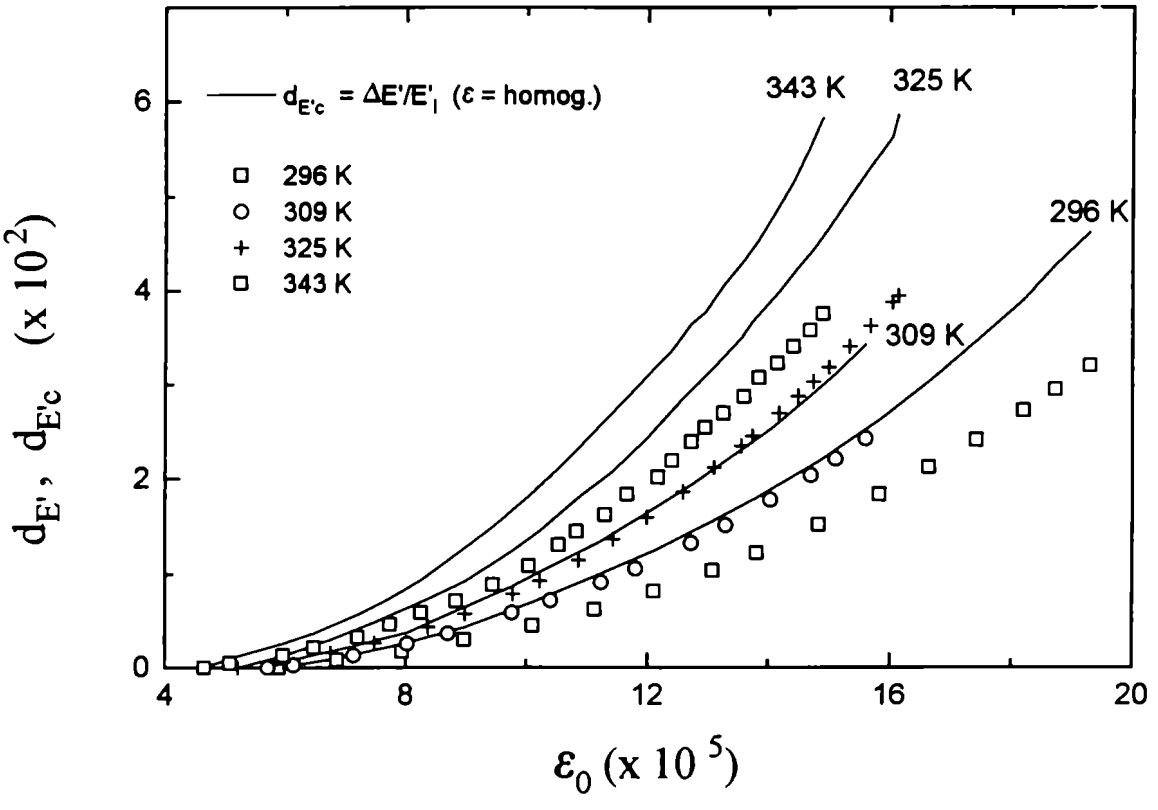


Figura IV.26: Defecto en módulo, medido e intrínseco, para la muestra "a" de PMMA

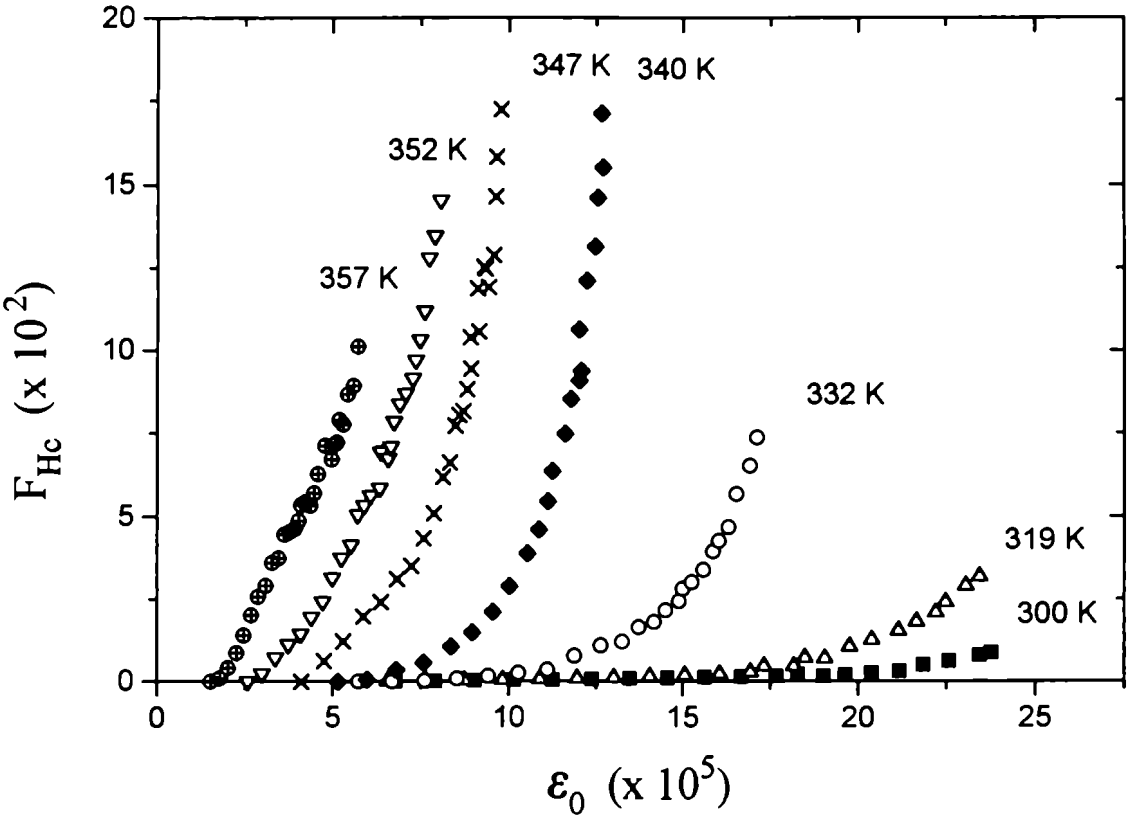


Figura IV.27: Fricción interna intrínseca en PVC

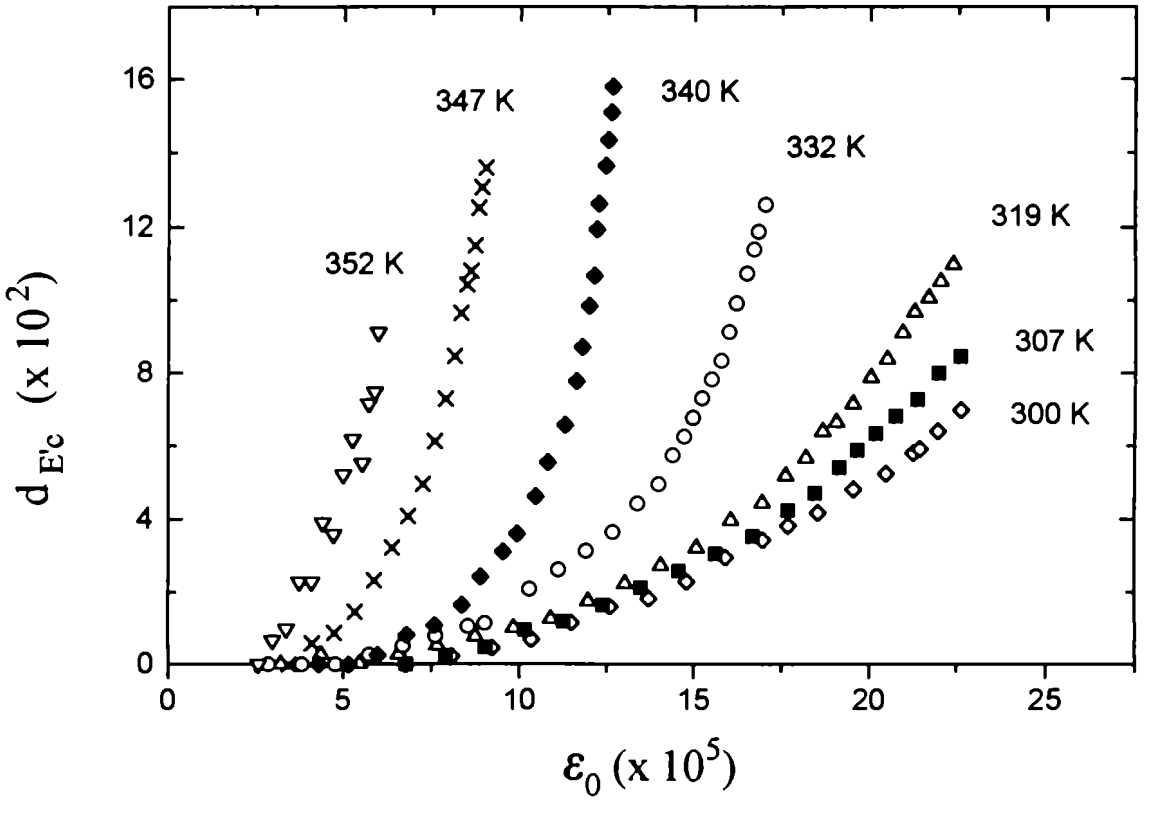


Figura IV.28: Defecto en módulo intrínseco en PVC

la dependencia con la amplitud de deformación aumenta cuando aumenta la temperatura. En los dos casos, PMMA y PVC, $\mathbf{F_{Hc}}$ y $\mathbf{d_{E'c}}$ son funciones crecientes de la amplitud de deformación y dicha dependencia se observa en todo el rango de temperaturas de medición. En el caso del PVC, la dependencia parece ser mas fuerte.

Las Figuras IV.29 y IV.30 muestran, respectivamente, F_{Hc} y $d_{E'c}$, para una muestra de Poliestireno cristal. Al igual que en los otros materiales la dependencia con la amplitud de deformación aumenta con la temperatura, sin embargo ésta no se observa a bajas temperaturas en el rango de amplitudes de deformación aplicado.

La relación funcional que presentan tanto la fricción interna como el defecto en módulo intrínseco sigue siendo creciente con la amplitud de la deformación aplicada, aunque a diferencia del PMMA y PVC se observa, a partir de una determinada temperatura, un efecto de saturación de las propiedades mecánicas dinámicas con la amplitud de deformación.

La Figura IV.31 muestra la variación de la fricción interna intrínseca con la amplitud de deformación para el PSa. Se observa que $\mathbf{F_{Hc}}$ para bajas temperaturas tiene una dependencia similar a las obtenidas para el PMMA y el PVC, en cambio, para temperaturas mayores que 389 K aparece el efecto de saturación, al igual que en el Poliestireno cristal.

La Fig. IV.32 muestra el defecto en módulo intrínseco para el PSa.

Cabe notar que en todos los materiales el defecto en módulo intrínseco se comporta en forma similar a la fricción interna intrínseca y que independientemente de que exista o no, el aparente efecto de saturación con la amplitud de deformación, la deformación

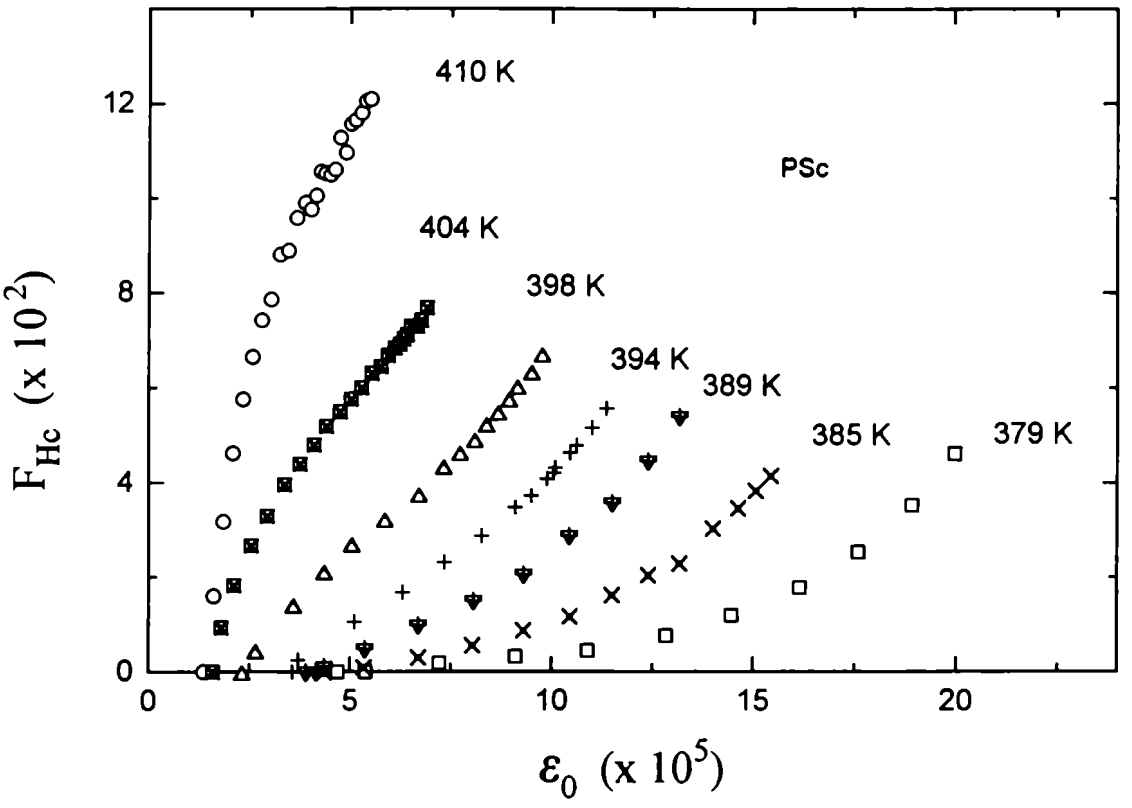


Figura IV.29: Fricción interna intrínseca en el poliestireno cristal

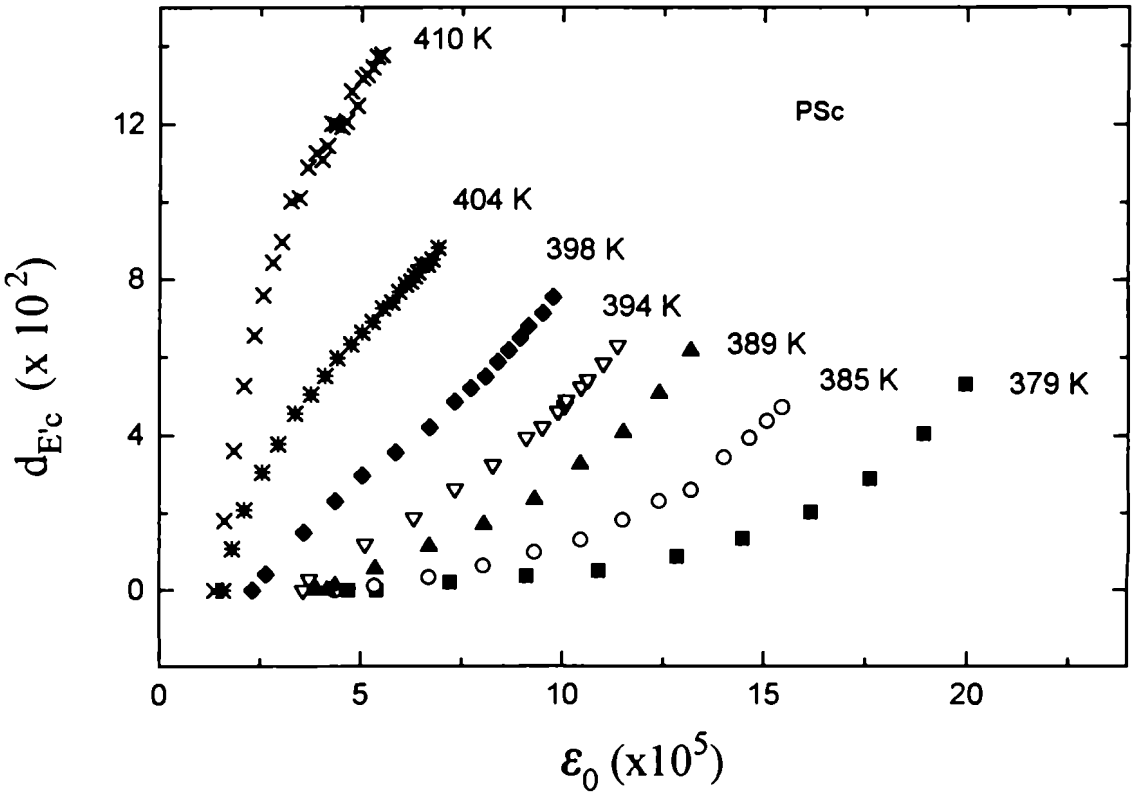


Figura IV.30: Defecto en módulo intrínseco en el poliestireno cristal

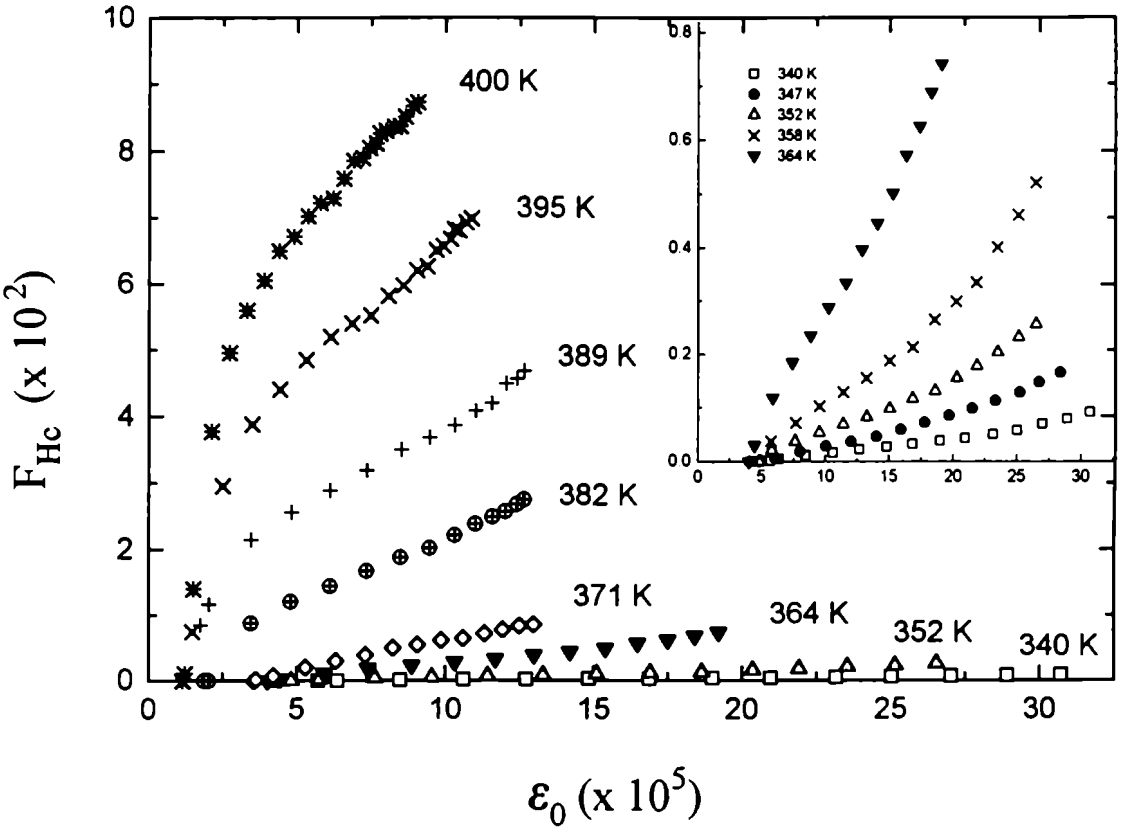


Figura IV.31: Fricción interna intrínseca en el poliestireno alto impacto

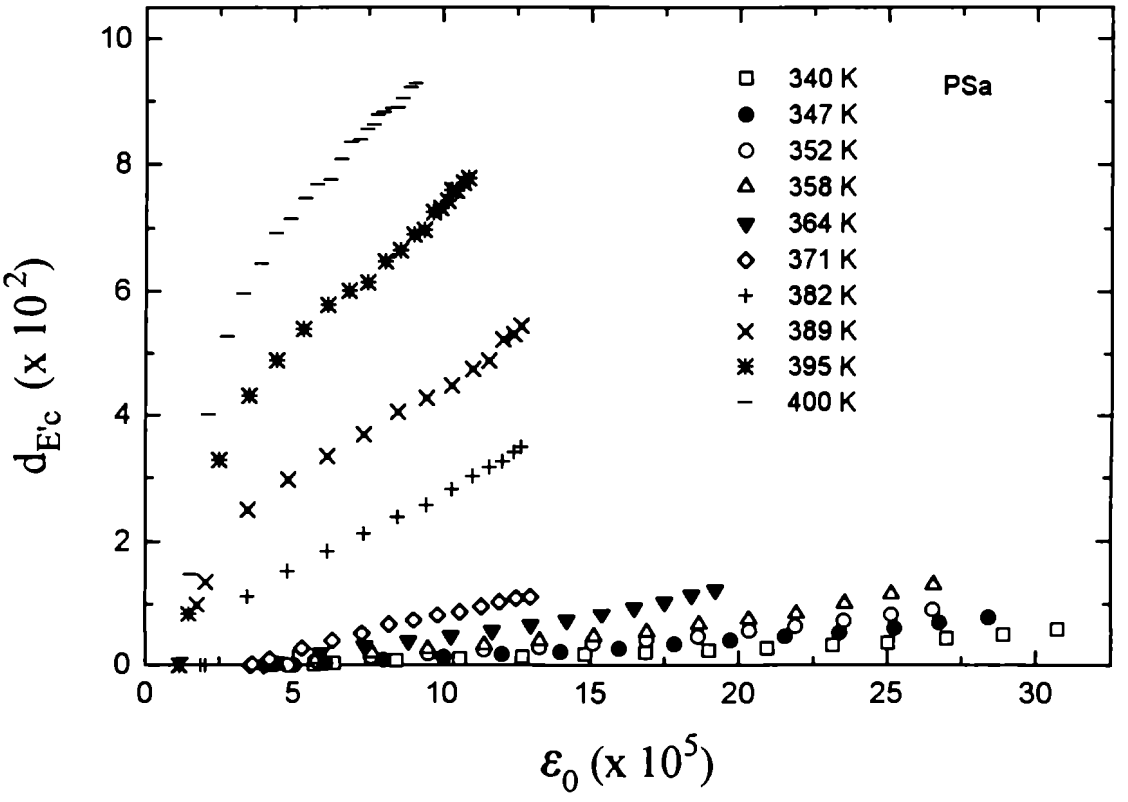


Figura IV.32: Defecto en módulo intrínseco en el poliestireno alto impacto

crítica disminuye monótonamente con el aumento de la temperatura, como lo muestra la Fig. IV.13

IV.2.1 Efecto de los tratamientos termomecánicos

Los tratamientos termomecánicos previos realizados en las muestras no "borran" la dependencia de la propiedades mecánicas dinámicas con la amplitud de la deformación aplicada y la modifican sólo levemente. La Fig. IV.33 muestra la variación de la deformación crítica con la temperatura para las muestras como recibida "**a**", recocida "**d**" y traccionada hasta una deformación plástica de un 3%, "**e**" (ver Tabla III.2). En todos los casos ϵ_c disminuye con la temperatura.

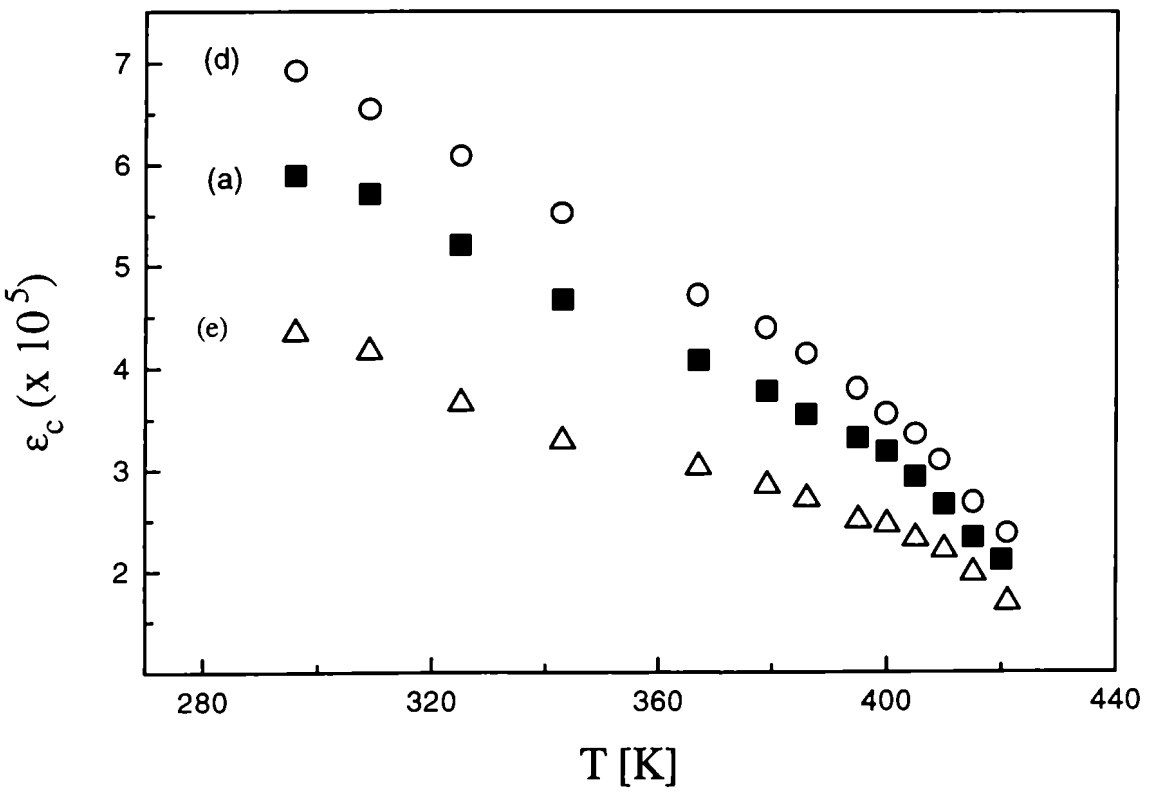


Figura IV.33: Dependencia de ε_c con el tratamiento termomecánico

Las Fig. IV.34 y IV.35 muestran, respectivamente, la fricción interna y el defecto en módulo intrínseco para el caso de la muestra recocida "**d**". Las Fig.IV.36 y IV.37 muestran, respectivamente, $\mathbf{F_{Hc}}$ y $\mathbf{d_{E'c}}$, para la muestra deformada plasticamente por tracción, muestra "**e**". Los resultados obtenidos indican que el recocido produce modificaciones estructurales mas suaves que las que provoca una deformación mecánica.

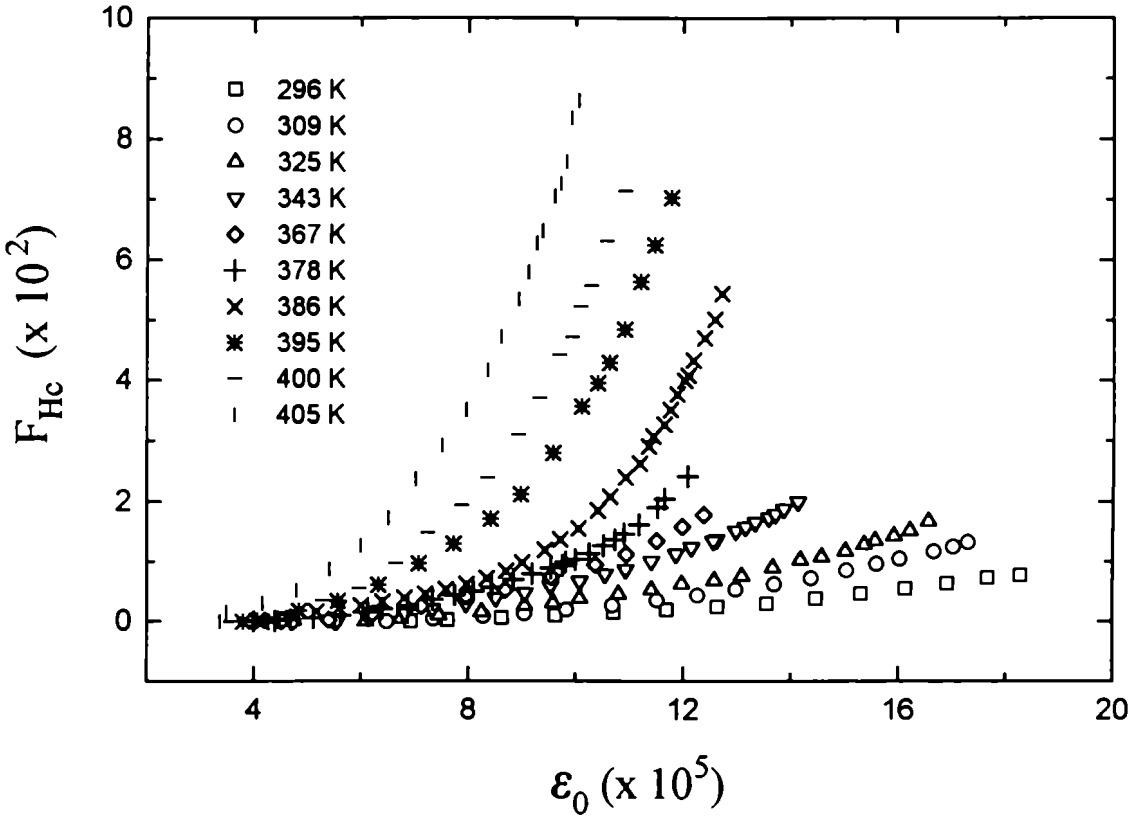


Figura IV.34: Fricción interna intrínseca en PMMA recocido

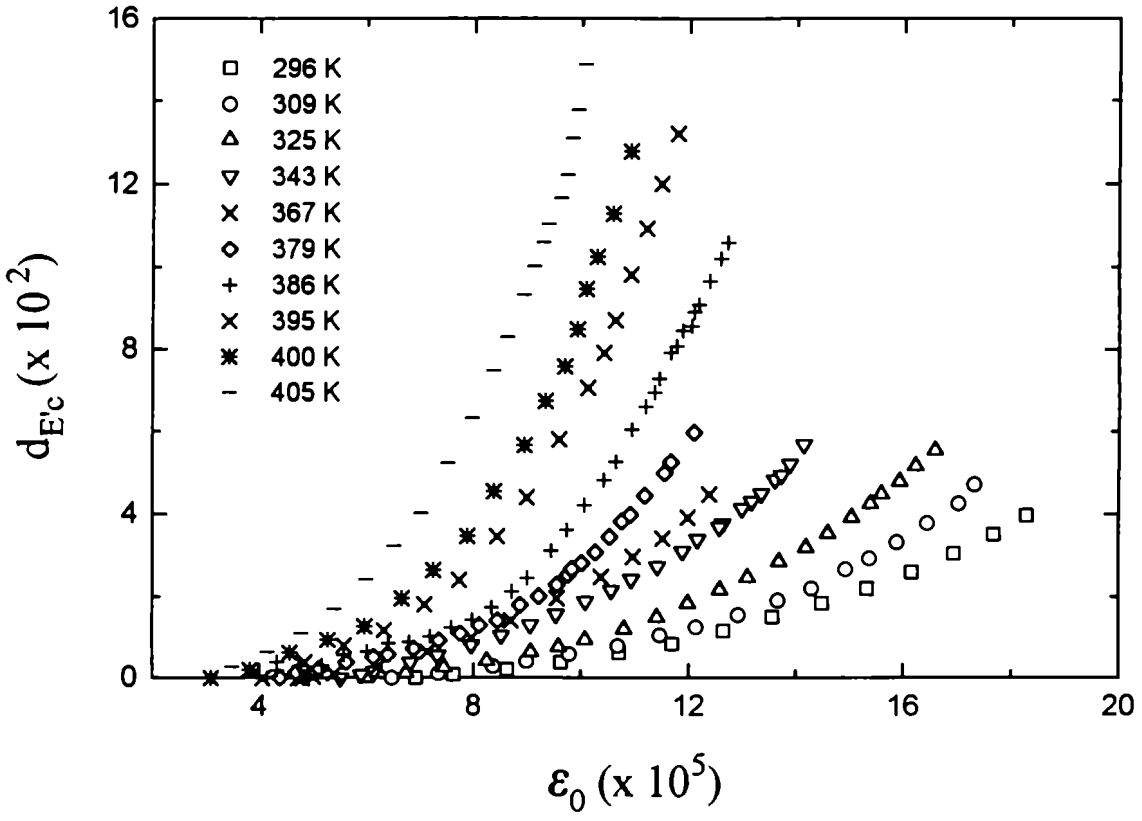


Figura IV.35: Defecto en módulo intrínseco en PMMA recocido

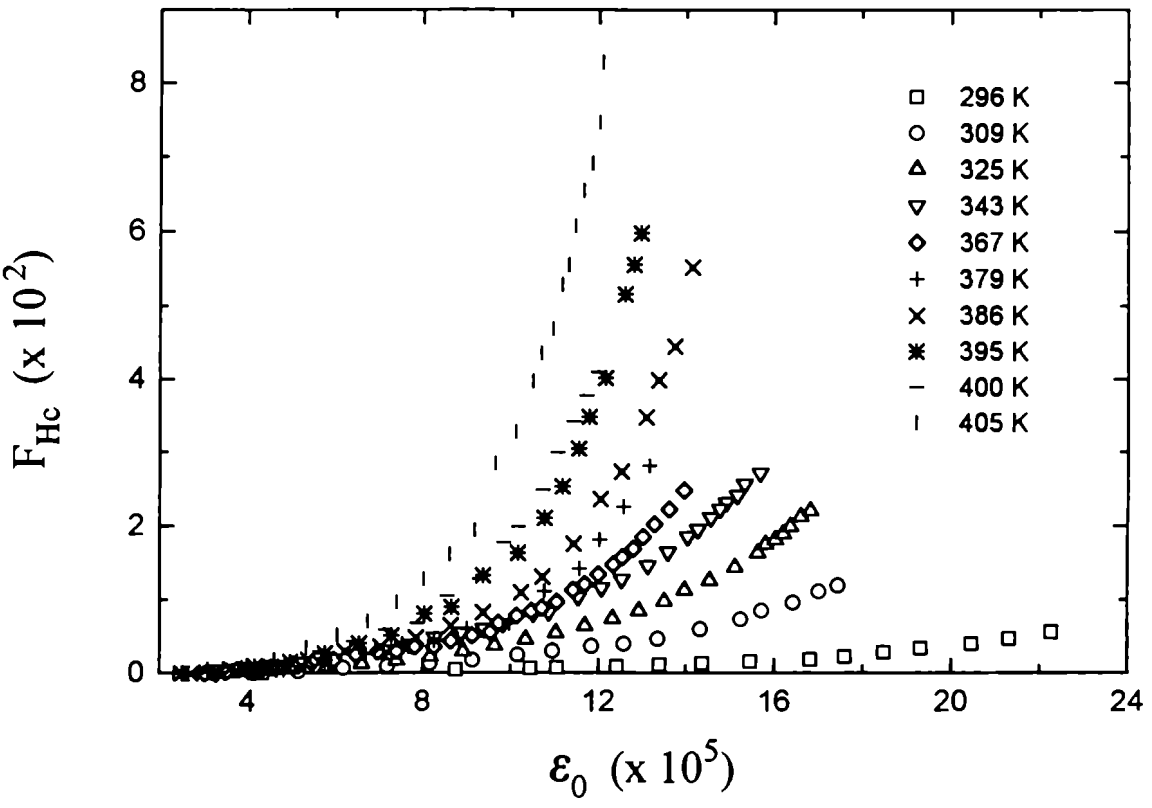


Figura IV.36: Fricción interna intrínseca en PMMA deformado plásticamente por tracción

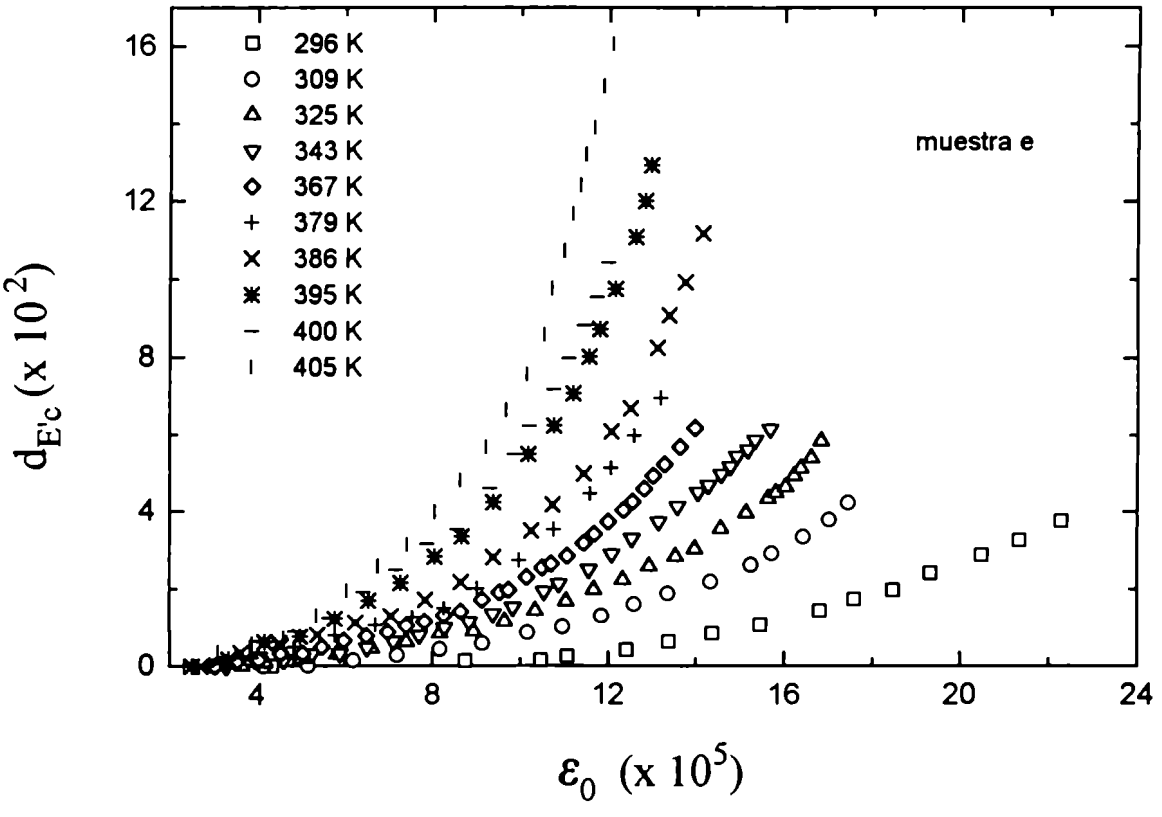


Figura IV.37: Defecto en módulo intrínseco en PMMA deformado plásticamente por tracción

Referencias

1. F.Povolo y R.Gibala, *Review of Scientific Instruments*, **40**, 817, (1969).
2. "Polymer Handbook". Ed.J. Brandrup, E.H. Immergut, John Wiley & Sons, New York, (1975); a) W. Wunderlich, Cap.V, Pag.55 b) E.A. Collins, C.A. Daniels y C.E.Wilkes, Cap.V, Pag.41, C) J.F.Rudd, Cap. V, Pag.59.
3. Von Werner Sommer, *Kolloid-Zitschrift*, **167**, 97, (1959).
4. A.F. Lewis, *Polymer Letter*, **1**, 649, (1963).
5. Y. Wada, *j. Phys.Soc. Jpn.* **16**, 1226, (1961).
6. E. Muzeau y J. Perez, *Materials Science Forum* **119-121**, 511, (1993).
7. J.M. Lefebve y B. Escaig, *J. Mater. Sci.* **20**, 438, (1985).
8. B.E. Read, *Polymer* **22**, 1580, (1981).
9. J. Koppelmann en "Physics of Non-Crystalline Solids". Ed.J. A. Prins, John Whiley & Sons, New York, Pag.255,(1965).
10. J. Heijboer, *Kolloid-Z.*, **148**, 36, (1956).
11. R.F. Boyer y S.G. Turley en "Molecular Basis of Transitions and Relaxations". Ed. D.L.Meier, Gordon and Breach Science Publishers, Inc.,(1978). Pág.333.
12. A.S. Nowick y B.S. Berry en "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids". Academic Press, Inc. (1972). Cap 3.
13. Bauwens-Crowet, *J. Mater. Sci.*, **8**, 968, (1973).

V. DISCUSIÓN

Esta discusión se presentará siguiendo el orden cronológico en que fuera realizada. Por ello consideramos necesario hacer aquí un resumen indicativo del camino seguido. Los resultados fueron analizados bajo la hipótesis de que la velocidad de deformación anelástica total puede escribirse como suma de un término que es función lineal de la tensión y uno en donde, la relación velocidad de deformación - tensión no es lineal. Dicha hipótesis condujo a que la fricción interna total puede dividirse en dos componentes, una independiente y otra dependiente de la amplitud de deformación aplicada. Por otro lado, los resultados presentados en el capítulo precedente, mostraban que un incremento en la anelasticidad no lineal ocurre en la zona de temperaturas correspondiente a la ladera izquierda de la relajación α. Este hecho permite asumir que los mecanismos que conducen a la anelasticidad lineal y a la no-lineal están relacionados.

Los antecedentes indicaban que la componente independiente debía ser interpretada como proveniente de la relajación α. Por ello y lo expuesto en el párrafo precedente, se tomó como hipótesis de trabajo que la parte dependiente debería relacionarse también a aquella relajación

Los movimientos moleculares propuestos para explicar la relajación α también han sido sugeridos como responsables de la deformación plástica por algunos autores. Ejemplo de ello son los modelos basados en procesos térmicamente activados descriptos en el capítulo de Antecedentes. Así, se decidió utilizar a estos últimos para analizar los resultados de la fricción interna

dependiente de la amplitud de deformación aplicada.

La primer parte de esta discusión muestra que el modelo de Ree-Eyring es el único que describe adecuadamente los resultados experimentales.

Sin embargo, la descripción fenomenológica de Eyring no permitía correlación alguna entre los parámetros de ajuste y los parámetros moleculares de los polímeros estudiados.

Los antecedentes de modelos con dislocaciones en polímeros sugerían una interpretación diferente del fenómeno plástico. Es decir, la plasticidad del polímero se vinculaba a una "entidad" (dislocación), que involucra movimientos moleculares del tipo α pero con cierto grado de correlación. Más aún, la cinética de las dislocaciones puede ser activada térmicamente y asistida por tensión. Observando dicha cinética se advirtió que, con ciertas hipótesis adicionales podía llegarse a una expresión similar a la del modelo de Eyring. Además, la teoría de defectos cuasi-puntuales, introducida en el capítulo de Antecedentes, describe la relajación α lineal mediante la nucleación de un lazo de dislocación alrededor de sitios desordenados del apilamiento compacto de monómeros y su posterior expansión por un mecanismo difusional.

La segunda parte de esta discusión trata de mostrar que si la dislocación nucleada en el defecto cuasi-puntual es obligada, por efecto de la tensión aplicada, a moverse con mayor velocidad que aquella permitida por el movimiento difusional, entonces, ella deberá sobrepasar obstáculos (anudamientos) creando pequeños lazos de dislocación alrededor de estos últimos. Así, este mecanismo se propone como responsable de la componente no lineal de la fricción

interna observada.

La tercera y última parte de esta discusión trata de mostrar que algunos aspectos de la fricción interna independiente, obtenidos en los experimentos, tienen correlación con las predicciones de la teoría de defectos cuasi-puntuales y su modificación propuesta en esta Tesis.

V.1 Fricción interna dependiente de la amplitud de deformación aplicada.

V.1.1 Elección del modelo fenomenológico adecuado

En materiales poliméricos no hay antecedentes acerca del uso de un modelo particular para describir la dependencia de la fricción interna con la amplitud de la deformación. Los modelos fenomenológicos que se emplean usualmente en la descripción de fenómenos no lineales a grandes deformaciones, en particular en la del comportamiento de la tensión de fluencia, σ_y, son el modelo de Eyring [1], el de Fotheringham y Cherry [2] y el de Argon [3, 4]. Con el propósito de utilizar aquel que describa en la forma mas adecuada los resultados experimentales se calculó la expresión que toma la fricción interna intrínseca dependiente, F_{Hc}, para cada uno de ellos.

La expresión que toma F_{Hc} depende del modo en que se relacionen la velocidad de deformación y la tensión aplicada en el modelo elegido. La deducción de su expresión en función de la amplitud de deformación, para cada uno de los modelos fenomenológicos

se encuentra en el *Apéndice 2*.

Las relaciones deducidas entre la fricción interna dependiente de la amplitud de deformación y la máxima amplitud de la deformación aplicada, ϵ_0, son las siguientes:

a) Modelo de Fotheringham y Cherry

$$F_{Hc} = \frac{4\dot{\epsilon}_0^{F}}{\epsilon_0\omega} \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^{n+j-1} \binom{2n-1}{j} \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{[(2(n-j)-1)^{2k+1} (a\epsilon_0)^{2k+1}]}{(2k+1)} I_k \right] \quad \text{(V.1)}$$

donde $\mathbf{a} = \mathbf{v}\ E_I' / \mathbf{2kT}$ con **v** el volumen de activación, $\dot{\epsilon}_0^{F}$ un factor que contiene el término de la energía de activación en la ecuación de la velocidad de deformación y $\mathbf{I_k}$ esta dado por:

$$I_k = \sqrt{2}\ (2k+1)\ (1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_o})^{2k+3/2}\ B(\frac{3}{2}, 2k+1)\,{}_2F_1(\frac{-1}{2}, \frac{3}{2}, 2k+5/2, \frac{1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_o}}{2})$$

donde **B** es la función Beta [5 a] y **F** la función hipergeométrica [5 b].

b) Modelo de Ree - Eyring

$$F_{Hc} = \frac{2\dot{\epsilon}_0^{E}}{\epsilon_0\omega} \cosh(a\epsilon_c)\ [I_1(a\epsilon_0) - I_1(a\epsilon_c)] \quad \text{(V.2)}$$

donde $\mathbf{I_1}$ es la forma integral de la función de Bessel modificada

de primer orden, [6] y $\dot{\epsilon}_0^E$ un factor que contiene el término de la energía de activación en la ecuación de la velocidad de deformación.

Cabe notar que el modelo de Ree-Eyring es un caso particular del de Fotheringham y Cherry considerando **n** = 1.

c) Modelo de Argon

$$F_{Hc} = \frac{4\dot{\epsilon}_0^A}{\epsilon_0\omega}[1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}]^{1/2}\left[\sum_{k=0}^{\infty}\frac{[a\epsilon_0(1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0})]^{\frac{5}{6}k}}{(k-1)}I_k^A\right] \qquad \textbf{(V.3)}$$

$$I_k^A = B(\frac{3}{2},\frac{5}{6}k)\,{}_2F_1(\frac{-1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{6}k+3/2,\frac{1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}}{2})$$

donde $\dot{\epsilon}_0^A$ es el factor que contiene a la entalpía de activación en la ecuación de la velocidad de deformación.

Los resultados obtenidos, ecs.(V.1), (V.2) y (V.3), muestran que la estructura de normalización que debe considerarse a fin de la elección del modelo fenomenológicos, es la siguiente:

$$Y = \frac{F_{Hc}\epsilon_0\omega}{4\dot{\epsilon}_0^M} = f(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_c}) \qquad \textbf{(V.4)}$$

donde el supraíndice **M** = **F**, **E** ó **A** de acuerdo al modelo empleado. El parámetro a emplear es: **a** ϵ_c. Este tipo de normalización puede realizarse ya que los valores que toma ϵ_c a cada temperatura se

obtienen directamente de los datos experimentales sin necesidad de realizar ningún tipo de suposición acerca del modelo fenomenológico empleado en el ajuste de los mismos.

El parámetro se varió entre $a\epsilon_c$ = 0.001 y $a\epsilon_c$ = 2.5. El valor inicial se eligió del siguiente modo: datos de la literatura [3, 4, 7-15] muestran que el volumen de activación, $v \approx 1$ nm^3 para la mayoría de los polímeros, considerando que los módulos son del orden de los 4 GPa (Figs.IV.14) resulta $a_{min} = v\, E_I' / 2kT \approx 5 \times 10^{-3}$, por otro lado $\epsilon_c \geq 1 \times 10^{-5}$ (Fig.IV.13). El valor máximo de $a\epsilon_c$ se eligió en función de la curvatura que presentaban los datos experimentales.

El método que se propone para elegir el modelo fenomenológicos que mejor describe los resultados experimentales es el siguiente: se grafica para un dado modelo $\mathbf{Log(Y) = Log(F_{Hc}\epsilon_0\omega/4\ \dot{\epsilon}_0^{M})}$ en función del $\mathbf{Log(\epsilon_0/\epsilon_c)}$ para diferentes valores del parámetro $a\epsilon_c$ y, en el mismo gráfico se agregan los resultados experimentales representados de la forma $\mathbf{Log\ (F_{Hc}\ \epsilon_0)}$ en función del $\mathbf{Log(\epsilon_0/\epsilon_c)}$. Si el modelo ajusta, trasladando verticalmente los datos, se debería encontrar algún valor del parámetro para el cual las curvas "teórica" y "experimental" se superpongan. De ocurrir esto, el valor del parámetro resultante da el valor del volumen de activación ya que los valores de todas la otras magnitudes que componen el parámetro $a\epsilon_c$ se conocen por un método independiente del ajuste. El valor de la traslación vertical da información acerca del factor $\dot{\epsilon}_0^{M}$.

La Figura V.1 muestra con una línea continua el **Log(Y)** en función del **Log**(ϵ_0/ϵ_c) para la fricción interna que resulta a partir del modelo fenomenológico de Fotheringham y Cherry (ec.(V.1)) en donde se utilizó **n** = 7, ya que, tanto Povolo y Hermida [16] como Fotheringham y Cherry [3] describen la fluencia en PMMA con dicho valor de **n**. Los puntos indican **Log** (F_{Hc} ϵ_0) para el PMMA y el PVC, para una relación de temperaturas **T/Tg** ~ 1. En dicha gráfica los datos fueron superpuestos a la curva obtenida para el menor valor de $a\epsilon_c$ sólo a fin de mostrar que es imposible que este modelo represente los efectos no lineales obtenidos en fricción interna a bajas amplitudes de deformación.

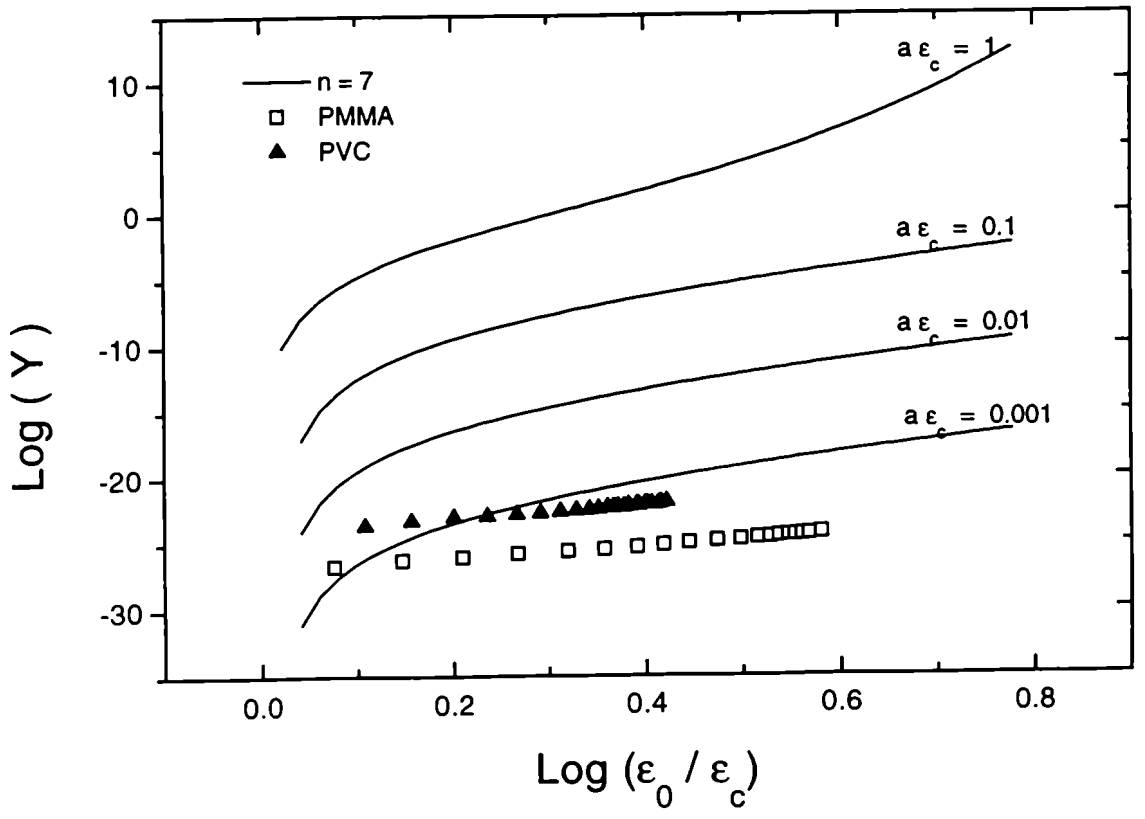


Figura V.1: Ajuste normalizado de los datos mediante el modelo de Fotheringham y Cherry

Es importante notar que si se disminuyera aún mas el valor del parámetro seguiría sin ajustar porque como se ve para los valores de $a\epsilon_c$ = 0.001 y $a\epsilon_c$ = 0.01 la dependencia de la fricción interna resultante varía muy poco a bajos valores de $a\epsilon_c$.

En la Fig. V.2 se muestra la misma representación que en la Fig. V.1, para la fricción interna que resulta de aplicar el modelo de Argon (ec.(V.3)). Nótese que, en este caso, el modelo describe aproximadamente los resultados en los cuatro materiales, sólo en la zona de mayores deformaciones. En la región de bajas deformaciones no ajusta.

Finalmente, los resultados experimentales se comparan, usando el método de normalización antes descrito, con la F_{Hc} que resulta del modelo de Ree-Eyring (ec.(V.2)) en la Fig. V.3.

De éste análisis resulta evidente que la expresión de la fricción interna dependiente de las amplitud de deformación que resulta del modelo de Ree-Eyring es la única que describe adecuadamente los resultados experimentales en todos los materiales estudiados. Si bien en las Fig. V.1, V.2 y V.3 se utilizaron los resultados experimentales para $T/Tg \sim 1$, puede demostrarse que la conclusión a la que se arribó es válida a cualquier temperatura.

V.1.2 Modelo de Ree - Eyring

La fricción interna resultante para el modelo de Ree-Eyring (ec.(V.2)) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$F_{Hc}\epsilon_0 = A\ [I_1(a\epsilon_0) - I_1(a\epsilon_c)] \qquad \textbf{(V.5)}$$

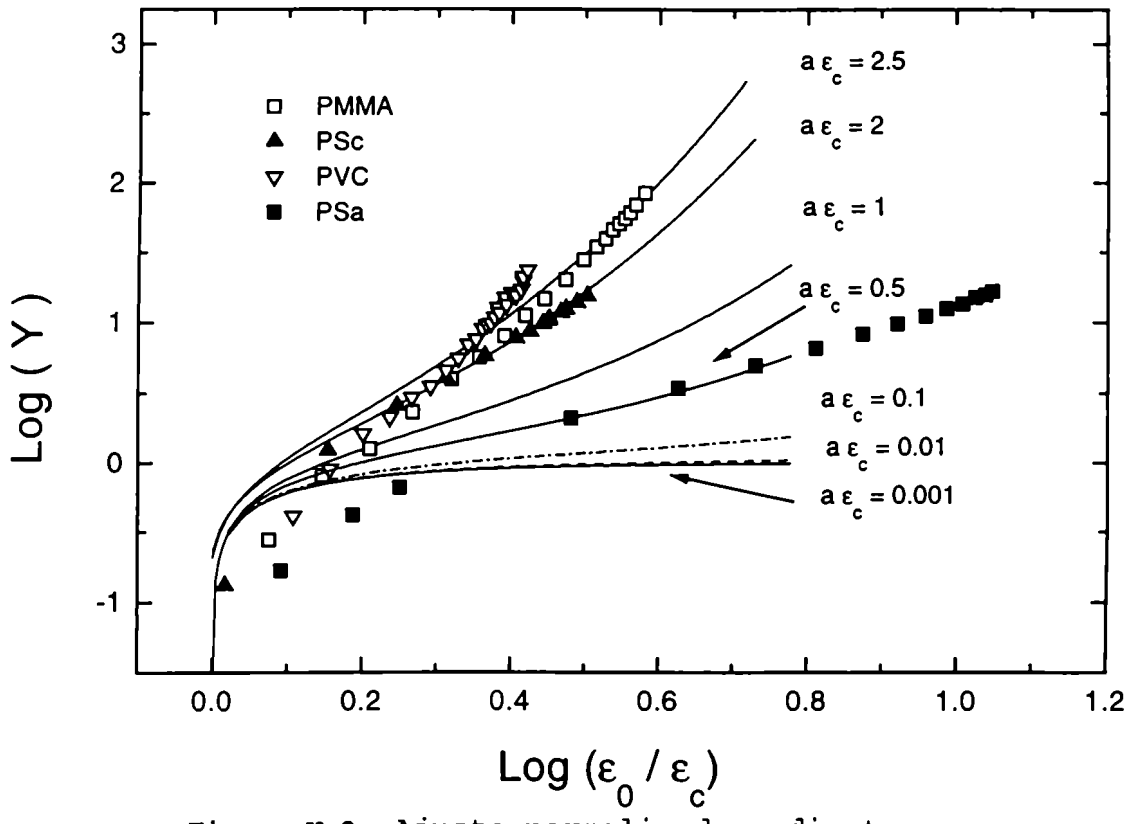


Figura V.2: Ajuste normalizado mediante el modelo de Argon

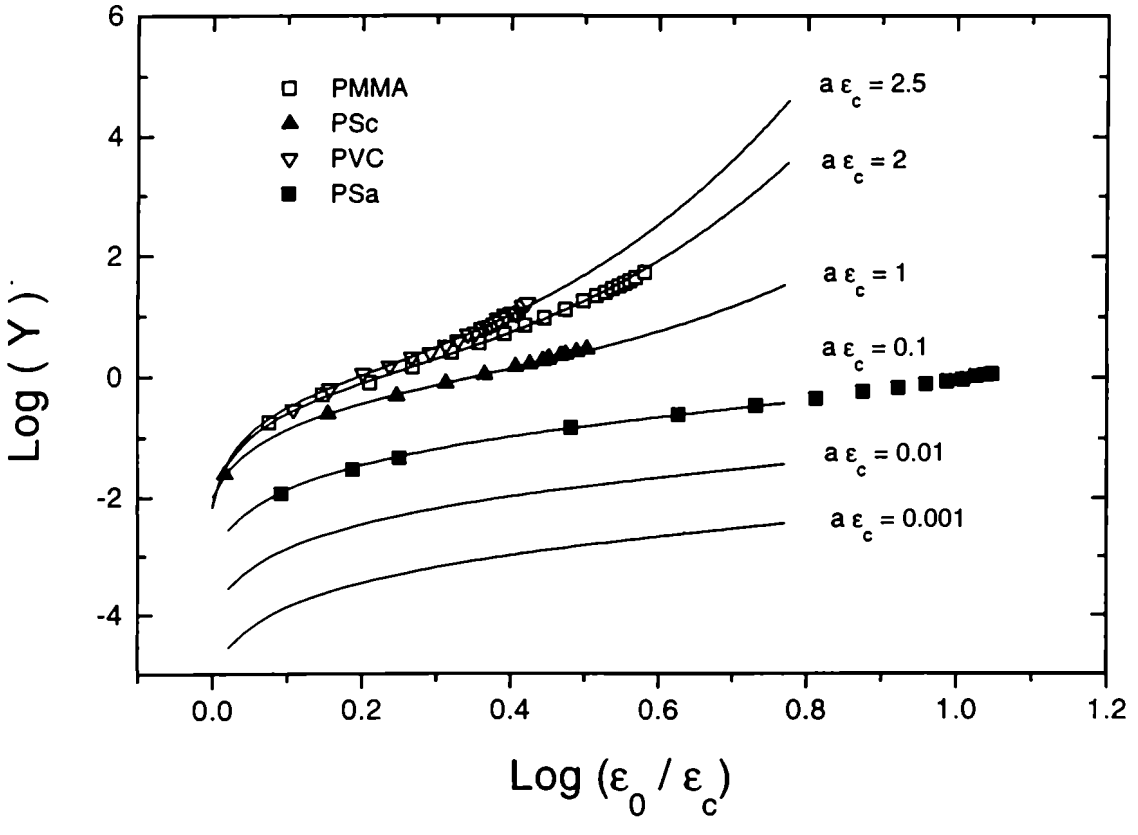


Figura V.3: Ajuste normalizado mediante el modelo de Eyring

donde **A** y **a** son los parámetros que resultan de ajustar los datos experimentales con la ec.(V.5).

Los parámetros **A** y **a** toman las siguientes expresiones:

$$A = \frac{\dot{\epsilon}^*}{\pi f} \exp(-\Delta H/kT) \cosh(a\epsilon_c) \qquad \textbf{(V.6)}$$

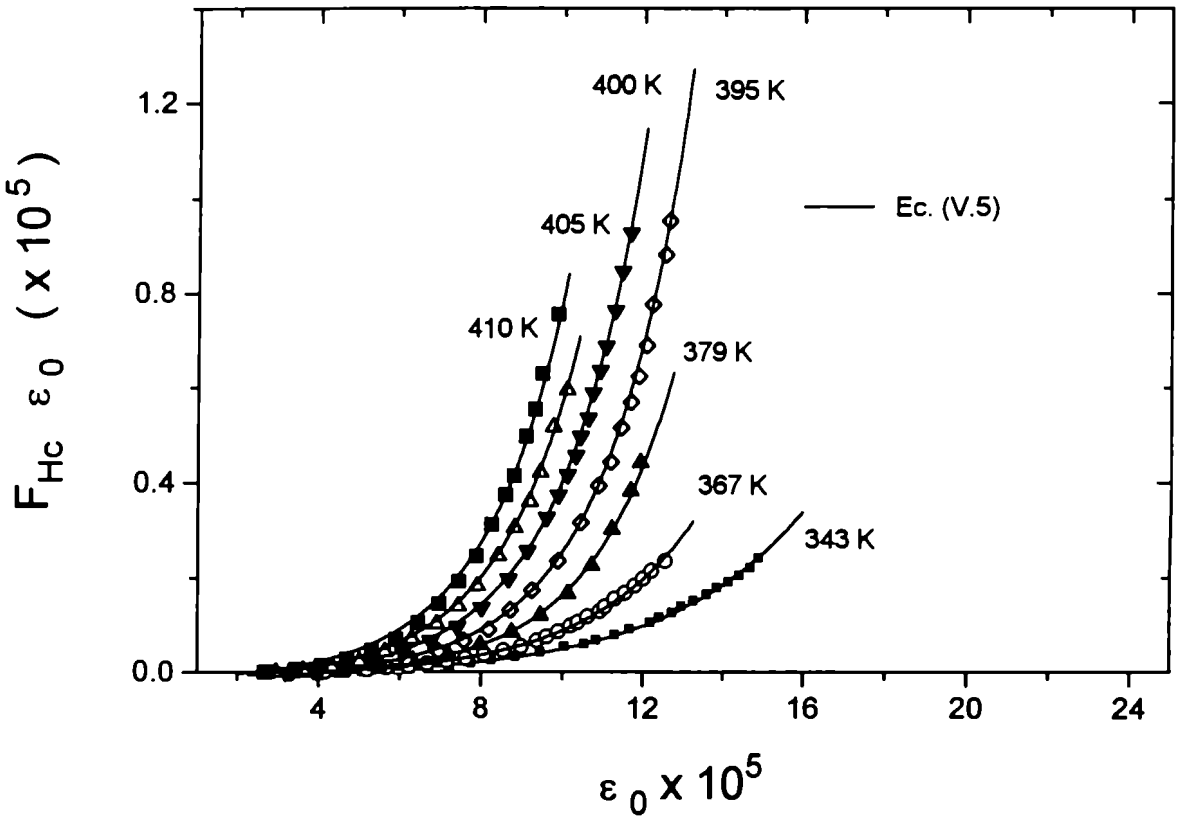
$$a = \frac{vE_I'}{2kT} \qquad \textbf{(V.7)}$$

donde $\mathbf{f} = 2\pi\omega$, $\dot{\epsilon}^*$ es el factor pre-exponencial en la velocidad de deformación y $\Delta\mathbf{H}$ es la entalpía de activación, $\dot{\epsilon}^* \exp(-\Delta H/kT) = \dot{\epsilon}_0^E$,

La calidad del ajuste de los datos experimentales por la ecuación (V.5) para todas las temperaturas en el PMMA, se observa en la Fig. V.4. Las Figuras V.5, V.6 y V.7 muestran los ajustes para el PVC, PSc y PSa respectivamente.

Los valores de los parámetros **A** y **a**, para cada uno de los materiales y para cada temperatura, se obtuvieron utilizando la rutina de minimización de Nelder - Mead [17].

La Fig. V.8 muestra el gráfico de $\mathbf{ln(A\pi f/cosh(a\epsilon_o))}$ vs **Tg/T**, para todos los materiales estudiados. De acuerdo con la ec.(V.6), si se supone que $\dot{\epsilon}^*$ no depende de la temperatura, las derivadas de las curvas obtenidas son las energías de activación de los procesos que dan lugar a los efectos no lineales. De ser cierta esta hipótesis implicaría, por ejemplo en los casos del PMMA y PVC, que existen, en cada material, dos mecanismos con energías de activación muy diferentes con una importante discontinuidad en temperaturas cercanas a la **Tg** estática.



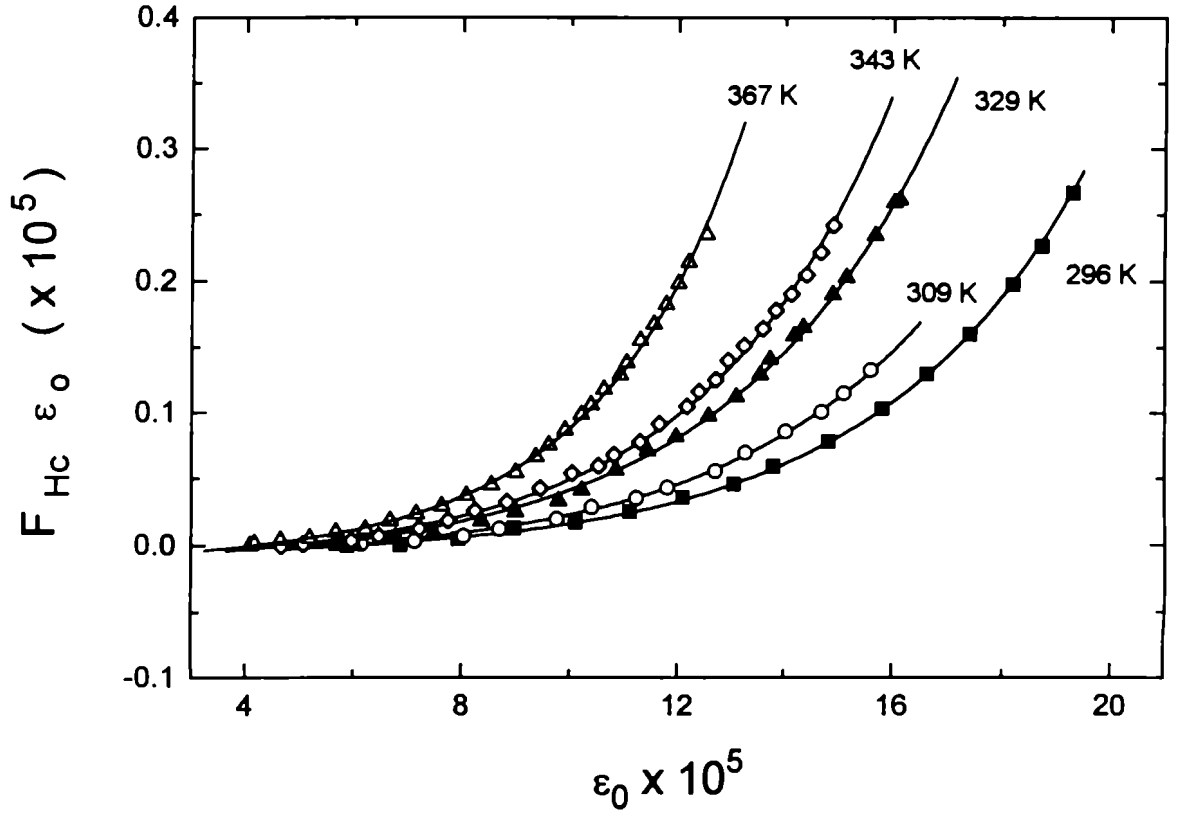


Figura V.4: Ajuste de la ficción interna dependiente por el modelo de Eyring en el caso del PMMA

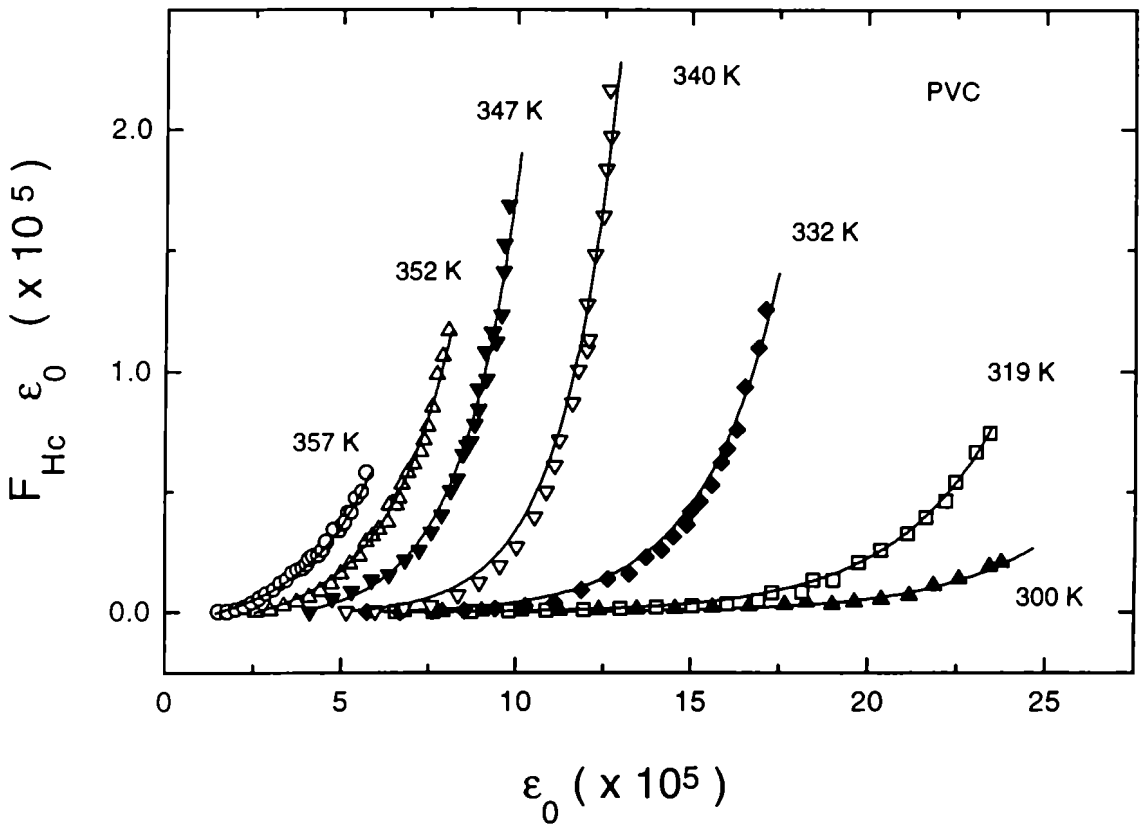


Figura V.5: Ajuste de la fricción interna dependiente mediante el modelo de Eyring en PVC

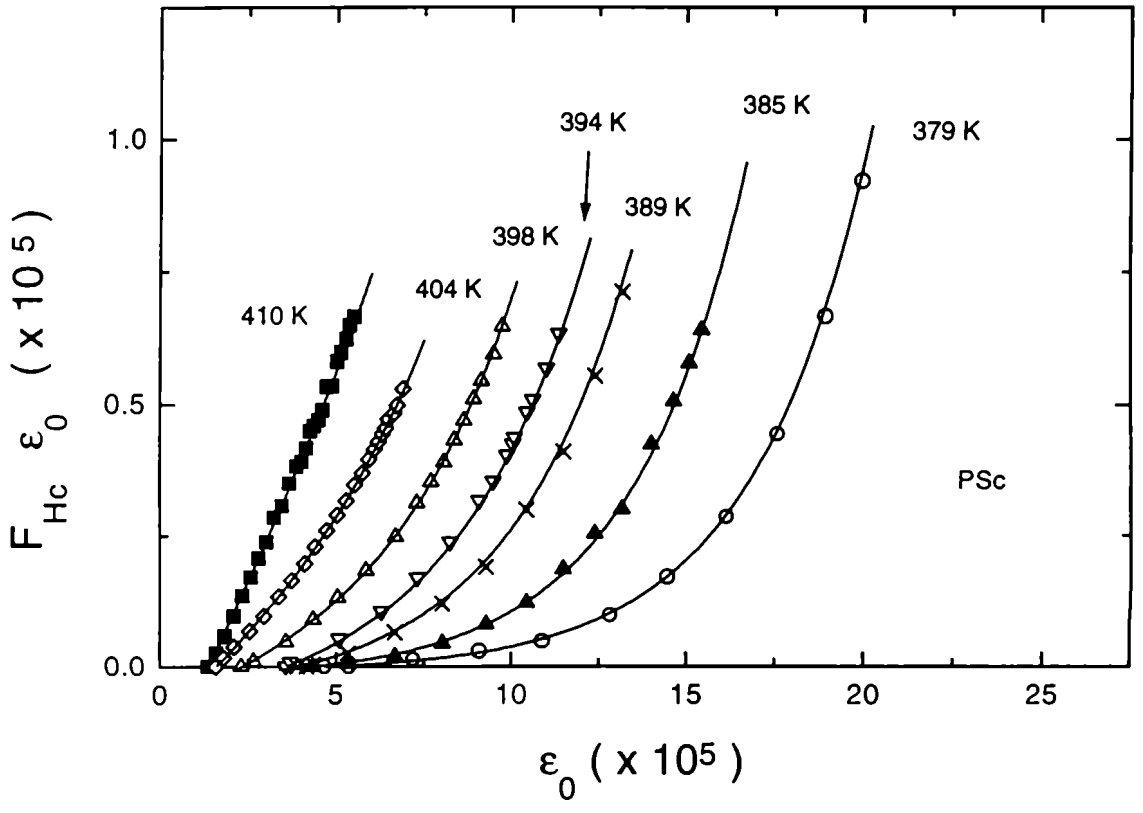


Figura V.6: Ajuste de la fricción interna dependiente mediante el modelo de Eyring en Poliestireno cristal

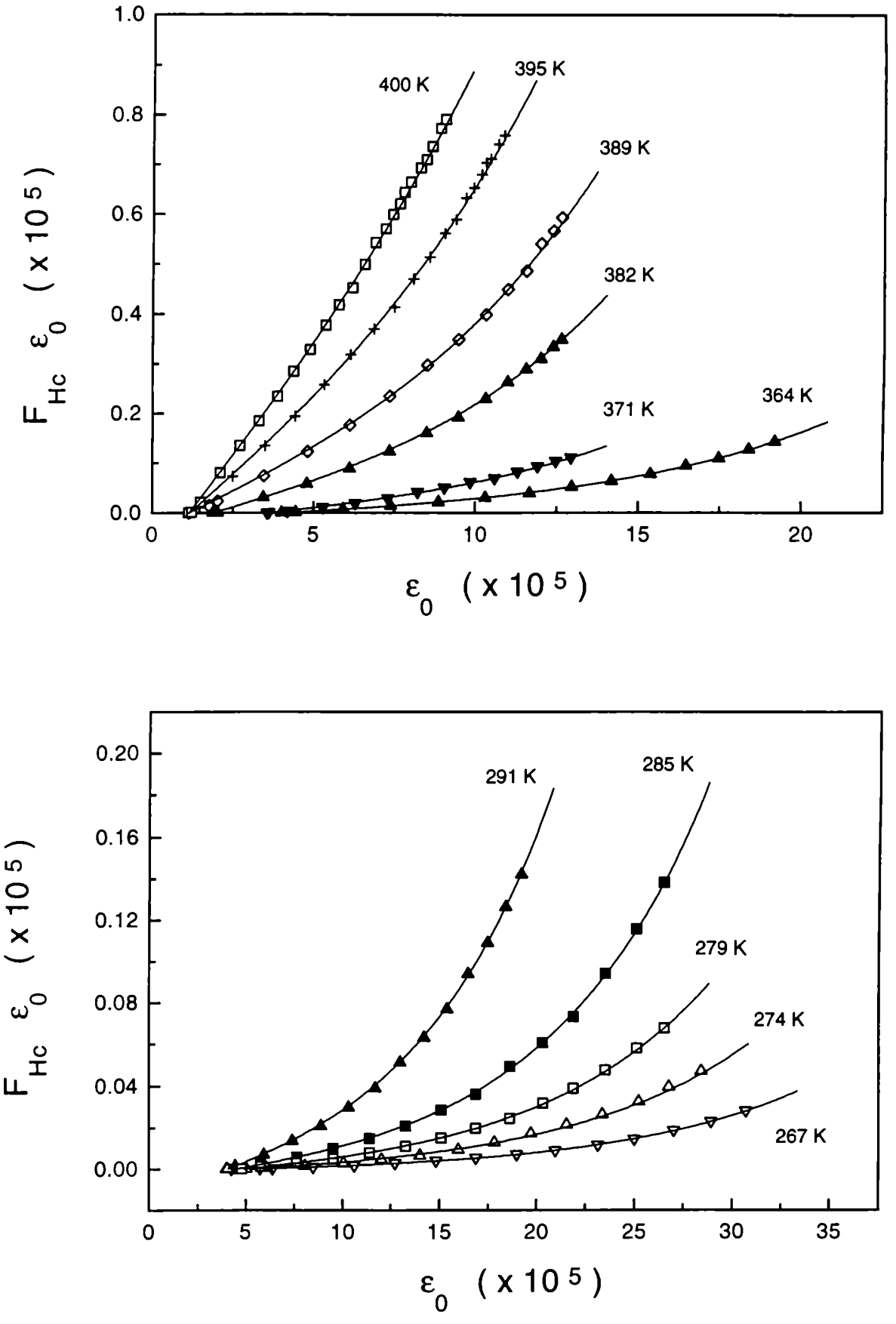


Figura V.7: Ajuste de la fricción interna dependiente por el modelo de Eyring en el Poliestireno alto impacto

Si se supone que existe un único mecanismo responsable de la no linealidad los resultados de la Fig. V.8 implican que $\dot{\epsilon}^*$, debe depender de la temperatura. Independientemente de cual sea la hipótesis fidedigna es claro que en torno de **Tg/T** ≈ 1.05 es donde se produce un cambio importante en el material. Trabajos previos destinados a explicar el comportamiento no lineal a altas deformaciones [15, 18] emplean una única energía de activación y un factor pre-exponencial dependiente de la temperatura.

El parámetro de ajuste "**a**" (ec.(V.7) da información acerca de la variación del volumen de activación, **v**, con la temperatura. La Fig. V.9 muestra la variación obtenida de **v** con **T/Tg**, para todos los materiales. Al igual que en el caso de la Fig. V.8 se observa, en todos los casos, un cambio importante en el comportamiento para una temperatura levemente inferior a **Tg**, **T/Tg** ≈ 0.95, o lo que es lo mismo Tg/T ≈ 1,05. Para **T/Tg** << 0.95 el valor de **v** se mantiene cuasi-constante y luego crece abruptamente. Los valores de **v** encontrados son mucho mayores a los hallados a partir de estudios a altas deformaciones, (**v** ≈ 1 nm^3). Esto podría significar que el proceso responsable de la no linealidad cambia dependiendo del rango de deformaciones a que se somete al material. Pink [8] si bien no da un modelo que explique este hecho muestra, que el volumen de activación en PVC decrece cuando se incrementa la tensión aplicada para tensiones ente 20 y 120 MPa.

Las Figuras V.10 y V.11 muestran que los tratamientos termomecánicos realizados afectan sólo levemente los valores de los parámetros obtenidos, observándose que el recocido produce un decremento en el valor del volumen de activación y la deformación plástica un incremento del mismo.

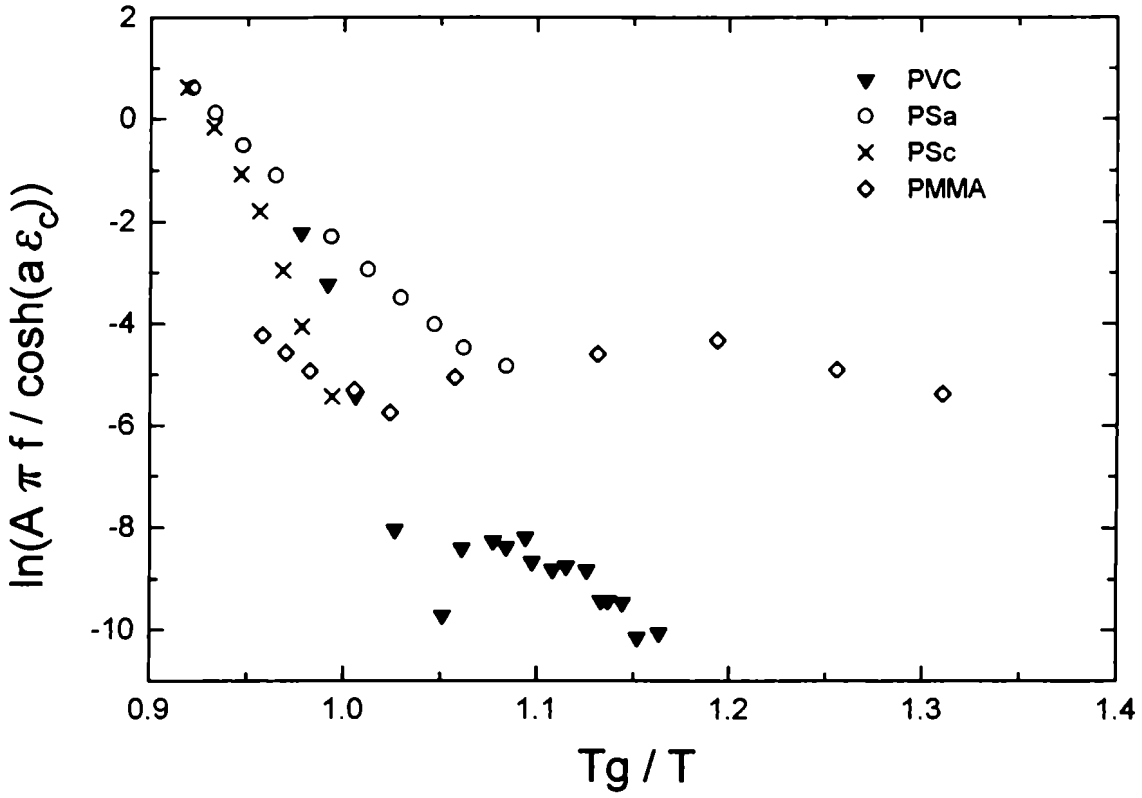


Figura V.8: Dependencia del término $\ln(A\pi f/\cosh(a\varepsilon_c))$ con la relacion Tg/T

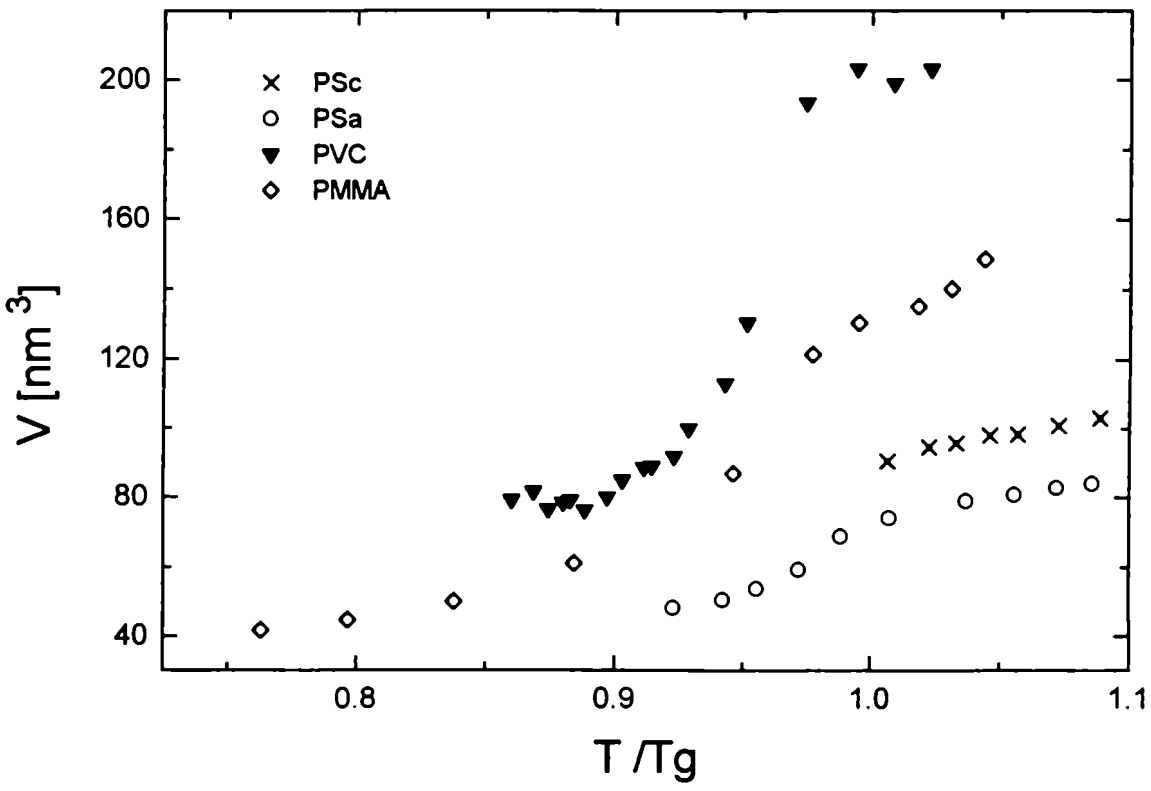


Figura V.9: Dependencia del volumen de activación con la relación T/Tg

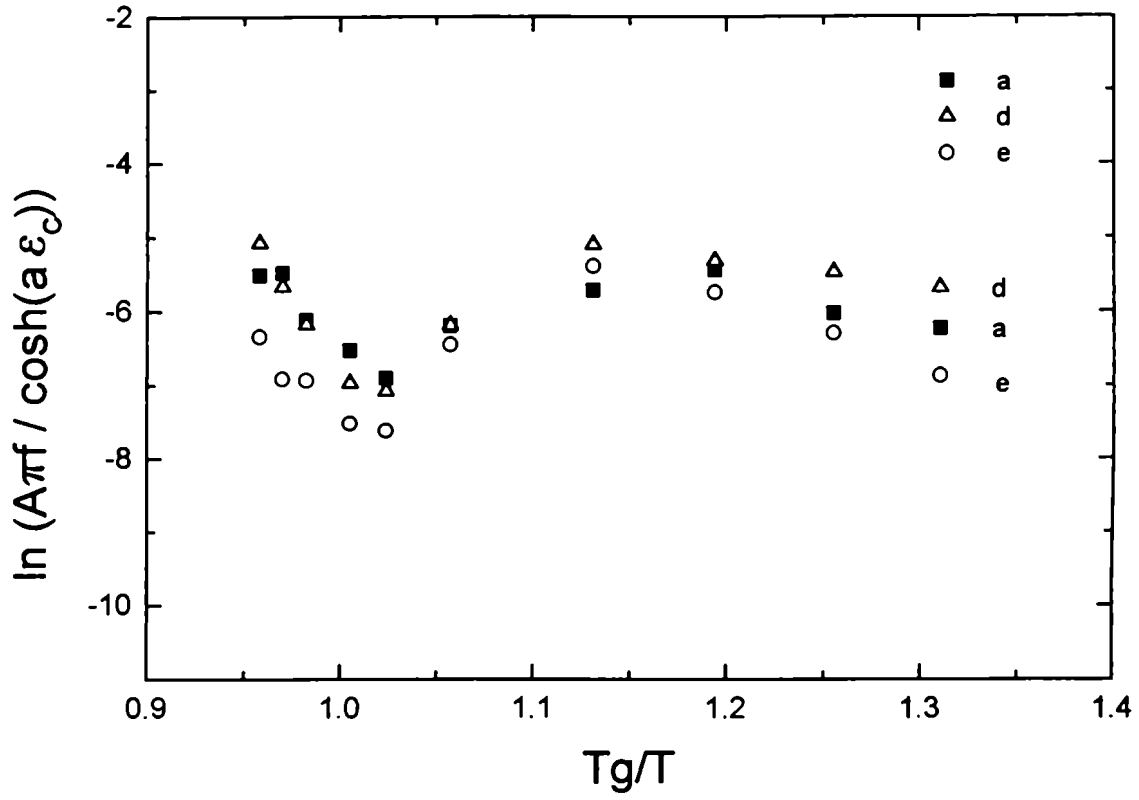


Figura V.10: Influencia del tratamiento termomecánico en la dependencia de $\ln(A\pi f/\cosh(a\varepsilon_c))$ con Tg/T en PMMA

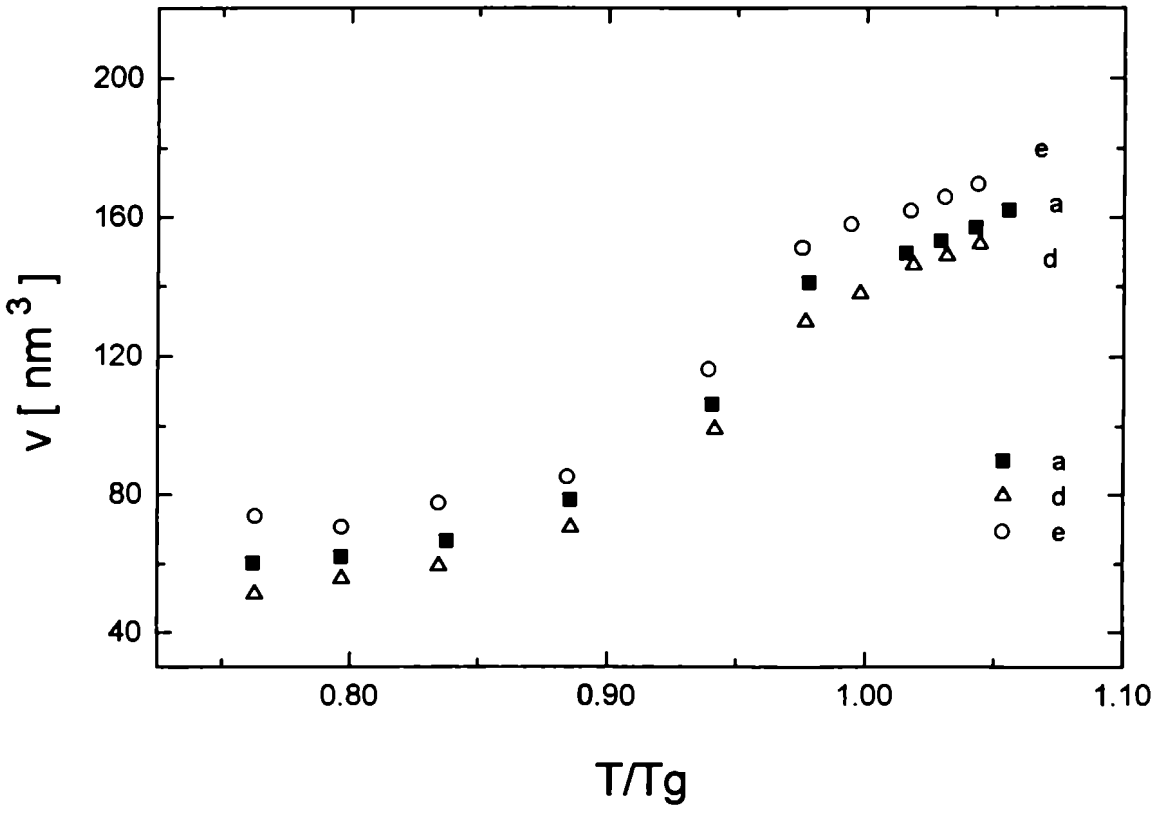


Figura V.11: Influencia del tratamiento termomecánico en la dependencia del volumen de activación con T/Tg en PMMA

V.1.3 Modelo molecular propuesto.

El modelo propuesto es básicamente un mecanismo de deformación que involucra la formación y el movimiento de lazos de dislocación. Utiliza una combinación de hipótesis provenientes de los modelos de Escaig [12], Bowden [7] y Perez y colaboradores [18, 20 - 27]. Dichas hipótesis son las siguientes:

1. Dentro de los materiales poliméricos existen zonas más "blandas" que otras frente a una deformación de corte. La concentración C_d de estos sitios crece para temperaturas **T** > **Tg** siguiendo el equilibrio termodinámico. Esta concentración puede ser retenida a temperaturas **T** < **Tg** por un proceso de templado, luego, C_d evoluciona hacia el valor de equilibrio en **Tg** con una velocidad que depende de la temperatura a la cual se encuentra el material.
2. El borde de la deformación de corte nucleada en los sitios "blandos", es topológicamente, equivalente a un lazo de dislocación de Somigliana.
3. El lazo de dislocación de Somigliana puede representarse como una dislocación de Volterra con un vector de Burgers promedio <**b**> más pequeños lazos secundarios, de diámetro <**b**> y vector de Burgers β, encargados de acomodar los "desajustes" debidos a las fluctuaciones de la estructura. El movimiento de la dislocación esta controlado por la formación de los lazos β al frente de la dislocación principal <**b**>, este mecanismo constituye una fuerza de fricción que puede modelarse como la tensión de Peierls.

4. Los nudos físicos o anudamientos (entanglements) en la estructura del polímero constituyen obstáculos puntuales que se oponen al movimiento del lazo de dislocación <**b**>. La dislocación tiene que superar estos obstáculos localizados para continuar su movimiento en la dirección de la tensión aplicada. Para ello debe nuclear un lazo β alrededor del obstáculo, luego si la nucleación es asistida temperatura y tensión, el mecanismo da origen a fenómenos no-lineales en la fricción interna.

En un modelo de dislocaciones superando obstáculos por acción combinada de la tensión aplicada, τ_a, y activación térmica es necesario calcular el cambio de energía libre de Gibbs, ΔG, del sólido cuando un segmento recto de dislocación se mueve reversible e isotérmicamente. Según Shoeck [28] este cálculo conduce al resultado,

$$\Delta G = \Delta g - b\,\lambda^2\,(\tau_a - \tau_i) \qquad \textbf{(V.8)}$$

donde, Δg es la energía libre necesaria para superar el obstáculo localizado, mientras que, el segundo término a la derecha que contiene la distancia, λ, entre obstáculos, representa el trabajo neto realizado por la tensión aplicada para avanzar entre dichos obstáculos (es decir, se resta el trabajo de la fuerza de fricción τ_i) si se supone igual distancia entre obstáculos sobre la línea de dislocación que en la dirección de avance.

La energía ΔG es la cantidad mínima de energía que deben entregar las fluctuaciones térmicas para avanzar entre los obstáculos localizados.

Ahora es necesario caracterizar las magnitudes involucradas en la ecuación (V.8) para el modelo propuesto utilizando las hipótesis antedichas.

El vector de Burgers **b** es aquel de la dislocación principal <**b**>. Los anudamientos se pueden modelar por regiones esféricas de radio igual al elemento de cadena estadístico o segmento de Kuhn, $\mathbf{b_{st}}$ [12, 29 (a)]. Por lo tanto, la energía Δg debe ser equivalente a la energía de formación de un lazo de dislocación β con un radio crítico del orden de $\mathbf{b_{st}}$, y esta está dada por [7, 27, 30]:

$$\Delta g = \frac{G\beta^2 b_{st}}{4} [\ln(\frac{2\, b_{st}}{\beta\sqrt{3}})] \qquad \textbf{(V.9)}$$

donde **G** es el módulo de corte.

El segundo parámetro de interés es la separación λ entre obstáculos localizados sobre el plano de deslizamiento, según el modelo propuesto debe ser equivalente a la distancia entre anudamientos. Esta se puede calcular a partir de parámetros moleculares muy conocidos. El espaciado tridimensional entre anudamientos, **x**, es dado por [12]:

$$x = z\, N_e^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(V.10)}$$

donde $\mathbf{N_e}$ es el número de unidades monoméricas entre anudamientos y puede evaluarse como el cociente entre el peso molecular entre los mismos $\mathbf{M_e}$ y el peso molecular de un monómero, **m**. La longitud

z puede ser evaluada experimentalmente de la relación:

$$z^2 = m\frac{R^2}{M_n} \qquad \textbf{(V.11)}$$

donde $\mathbf{M_n}$ es el peso molecular promedio número y **R** es la distancia entre extremos de la cadena. Luego el espaciado entre anudamientos en el plano donde la tensión de corte es máxima (indicado con la letra **S** en Antecedentes), calculado como $\lambda = (x^3/2b_{st})^{1/2}$, resulta:

$$\lambda = (N_e\frac{R^2}{M_n}m)^{\frac{3}{4}}\ (2b_{st})^{-\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(V.12)}$$

La tensión interna τ_i propuesta en este modelo es la tensión de Peierls de una dislocación de borde, dada por [31, 32]:

$$\tau_i = \frac{2G}{1-\nu}\exp-\left[\frac{4\pi d}{2b(1-\nu)}\right] \qquad \textbf{(V.13)}$$

donde ν es el módulo de Poisson y **d** es un parámetro del orden de **b** dado que, en el polímero la distancia de máxima aproximación entre cadenas debería ser idéntica en todas las direcciones.

Una vez descrita la energía de activación del modelo propuesto es necesario describir su cinética. Para ello consideremos un número grande N de sitios "blandos" donde se han nucleado lazos de dislocación que se hallan bloqueados por los anudamientos, entonces, la probabilidad $\mathbf{p_B}$ de que las fluctuaciones térmicas transfieran a una dislocación una energía mayor que **ΔG** es igual a

un factor de Boltzmann que involucra esta energía

$$p_B = \exp - \left[\frac{\Delta G}{kT} \right] \qquad \textbf{(V.14)}$$

La cantidad de interés para la cinética del deslizamiento es, sin embargo, la frecuencia **P** a la cual tal fluctuación ocurre. Esta puede entenderse como el producto de la frecuencia de intentos por sobrepasar la barrera, ν_{def}[1], y la probabilidad de que el intento tenga suficiente energía, $\mathbf{p_B}$, es decir:

$$P = \nu_{def} \exp - \left[\frac{\Delta G}{kT} \right] \qquad \textbf{(V.15)}$$

Si se asume que el movimiento de la dislocación también puede ocurrir en la dirección contraria a la tensión aplicada, entonces, la frecuencia de salto neta en la dirección de la tensión aplicada obtenida de las ecuaciones (V.8) y (V.15) resulta:

$$\begin{aligned} P_{neta} &= \nu_{def}\, e^{-\Delta g / kT} \left[e^{\lambda^2 b(\tau_a - \tau_i)/kT} - e^{-\lambda^2 b(\tau_a - \tau_i)/kT} \right] = \\ &= 2\nu_{def}\, e^{-\Delta g / kT} \sinh[\lambda^2 b(\tau_a - \tau_i)/kT] \end{aligned} \qquad \textbf{(V.16)}$$

Luego, es fácil mostrar que la velocidad de deformación de corte macroscópica $\dot{\gamma}$ esta dada por

$$\dot{\gamma} = N \left[\frac{\lambda^2 b}{V_0} \right] P_{neto}$$

---

[1] ν_{def} es, físicamente, la frecuencia de vibración del movimiento correlacionado de las unidades de la cadena molecular bajo los efectos de la agitación térmica.

donde V_0 es el volumen de la muestra.

Esta última ecuación puede escribirse en función de la concentración de sitios "blandos" si se asume que existe un lazo de dislocación por cada sitio, es decir, $C_d = N\left[\frac{V_d}{V_0}\right]$, con V_d el volumen de un sitio "blando".

Con estas últimas consideraciones, el modelo propuesto queda definido por la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma} = 2C_d \frac{\lambda^2 b}{V_d} \nu_{def}\, e^{-\Delta g / kT} \sinh[\lambda^2 b(\tau_a - \tau_i)/kT] \qquad \textbf{(V.17)}$$

Asumiendo que los planos de máxima tensión de corte forman un ángulo de $\pi/4$ con el eje principal de tensión, esta ecuación puede escribirse en términos de las componentes principales de la tensión, σ, y de la deformación, ϵ, usando las relaciones $\tau = \frac{\sigma}{2}$ y $\gamma = \epsilon$ Así resulta

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^{*}\, e^{-[\Delta g/kT]} \sinh[v(\sigma_a - \sigma_i)/2kT] \qquad \textbf{(V.18)}$$

con

$$\dot{\epsilon}^{*} = 2C_d \frac{\lambda^2 b}{V_d} \nu_{def}$$
$$v = \lambda^2 b \qquad \textbf{(V.19)}$$

El parámetro **v**, denominado volumen de activación en los modelos empleados en el item V.1.1, queda así relacionado con la separación entre anudamientos.

Puede observarse que la ecuación (V.18) tiene una forma

matemática similar a la ecuación (II.6) del modelo de Eyring cuya aptitud para ajustar los datos experimentales fue demostrada en el item V.1.2.

Con el modelo propuesto quedan identificados los parámetros de ajuste **A** y **a** con magnitudes físicas según las siguientes relaciones

$$A = \left[\frac{\cosh(a\epsilon_c)}{\pi f}\right]\left[\frac{2C_d\lambda^2 b\nu_{def}}{V_d}\right]\exp\left[-\frac{\Delta g}{kT}\right] \qquad \textbf{(V.20)}$$

$$a = \frac{\lambda^2 b E_I'}{2kT} \qquad \textbf{(V.21)}$$

Además la deformación crítica, ϵ_c, toma la siguiente expresión:

$$\epsilon_c = \frac{2}{1-\nu^2}\exp-\left[\frac{4\pi d}{2b(1-\nu)}\right] \qquad \textbf{(V.22)}$$

a) Aplicación al Polimetacrilato de Metilo

Volumen de activación

El volumen de activación que predice el modelo propuesto puede obtenerse de las ecuaciones (V.12) y (V.19) como:

$$v = \left(N_e\frac{R^2}{M_n}m\right)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{b}{2b_{st}}\right] \qquad \textbf{(V.23)}$$

Una estimación del valor de **v** puede realizarse utilizando parámetros moleculares publicados en la literatura.

Se ha propuesto que el vector de Burgers es la mínima distancia que puede haber entre dos cadenas poliméricas. Por lo tanto, su valor debe coincidir con el del radio molecular medio. Este se obtuvo del área de la sección transversal de una cadena molecular tabulada, para varios polímeros, por Aharoni [33]. En el caso del PMMA resulta: **b** = 0.45 nm. Fitzpatrick y Ellis [34], encuentran un valor similar a partir de la función distribución radial electrónica, obtenida de datos de Rayos X (**b** = 0.46 nm para el PMMA y **b** = 0.48 nm para el Poliestireno).

Para evaluar el tamaño del anudamiento, $\mathbf{b_{st}}$, se tomó el valor del segmento de Kuhn publicado en la referencia [33], es decir, b_{st} = 1.7 nm.

El peso molecular entre anudamientos, $\mathbf{M_e}$, puede evaluarse de acuerdo a las referencias [35 (a), 36] como $\mathbf{M_e \approx M_c/2}$, donde $\mathbf{M_c}$ es el peso molecular crítico. Luego $\mathbf{N_e \approx M_c/2m}$. Los valores de $\mathbf{M_c}$ publicados se encuentran entre $\mathbf{M_c}$ = 18400 [g/mol] [37] y $\mathbf{M_c}$ = 31530 [g/mol] [33].

Los valores de $\mathbf{R^2/m}$ = 0.0041 [nm² mol/g] y **m** = 100 [g/mol] fueron tomados de referencias [38 (a) y 38 (b)] respectivamente.

Reemplazando los datos anteriores en la ec.(V.23) el volumen de activación debería encontrarse entre los siguientes límites:

$$30nm^3[67] \leq v \leq 69nm^3[63] \qquad \textbf{(V.24)}$$

El valor medido del volumen de activación para temperatura

ambiente, $\mathbf{v}$ = 43 nm^3, se encuentra dentro del intervalo resultante del modelo propuesto. La comparación se realizó a temperatura ambiente ya que, el peso molecular crítico es, generalmente, obtenido a esta temperatura.

La variación del volumen de activación con la temperatura, (Fig. V.9) dentro de este modelo, puede atribuírsele a una variación de la distancia entre anudamientos o lo que es similar, a una variación del peso molecular entre los mismos, $\mathbf{M_e}$, dado que $\mathbf{N_e} = \mathbf{M_e/m}$.

De acuerdo a Bueche [35 (b)], luego de un determinado tiempo los anudamientos pueden deslizar y desarmarse, desintegrándose la malla inicial y, debido al movimiento Browniano, formar una nueva malla de anudamientos tal que exista equilibrio para el estado de deformación existente en la muestra en ese instante. Tager [29 (b)] afirma que dicha malla no es constante en el tiempo y que su tiempo de vida medio se incrementa cuando decrece la temperatura. Por lo tanto, podría esperarse que el arreglo topológico de los anudamientos cambie con la temperatura, de modo que λ aumente con la misma.

Energía de activación

La información sobre la energía necesaria para que la dislocación supere el anudamiento sin ayuda de la tensión aplicada, $\Delta\mathbf{g}$, esta contenida en el parámetro de ajuste $\mathbf{A}$ (ec. (V.20)). Dado que los dos factores pre-exponenciales en la ec. (V.20) tienen dependencias con la temperatura que son conocidos a través de los pará-

metros **a** y ϵ_c, se define una nueva variable $\mathbf{A}^*$ tal que,

$$\ln(A^*) = \ln\left[\frac{A\pi f E_I'}{2akT\cosh(a\epsilon_c)}\right] = \ln\left[\frac{2C_d\nu_{def}}{V_d}\right] - \frac{\Delta g}{kT} =$$
$$= \ln\left[\frac{2C_d\nu_{def}}{V_d}\right] - \frac{b_{st}\,\beta^2}{8\,kTg}\ln\left[\frac{2b_{st}}{\sqrt{3}\beta}\right]\frac{E_I'\,Tg}{(1+\nu)T} \qquad \text{(V.25)}$$

donde se utilizó la conocida relación $G = \dfrac{E_I'}{2(1+\nu)}$.

La Fig. V.12 muestra el gráfico ln (A^*) vs $\dfrac{E_I'\,Tg}{(1+\nu)T}$. La variación con la temperatura de ν no fue considerada ya que su efecto en el término $\dfrac{E_I'\,Tg}{(1+\nu)T}$ es despreciable, en su defecto se utilizó su valor a temperatura ambiente ν = 0.36 [37]. El resultado que se observa en este gráfico indica que la concentración C_d varía fuertemente para 343 K < **T** < **Tg** como fuera sugerido en las hipótesis del modelo. Por lo tanto, la ec.(V.25) puede aplicarse con C_d constante sólo a **T** ≤ 343 K. La pendiente de la regresión lineal obtenida en dicho rango ajusta con el valor $\beta \approx$ 0.1 nm (con b_{st} = 1,7 nm [63]). Este valor de β es del orden de la longitud entre dos ligaduras C-C covalentes (≈ 0.15 nm) y es similar al obtenido a partir de datos de Rayos X (ver item II.2).

Asumiendo que el mecanismo para vencer un obstáculo es siempre el mismo independientemente de la temperatura, es decir **Δg** toma un único valor y es el calculado para **T** < 343 K, la forma funcional de la variación del término proporcional al número de defectos $\ln(C_d\,V_{def}/V_d)$ con la relación de temperaturas **T/Tg** se puede obtener de la ec.(V.25) y se muestra en la Fig. V.13.

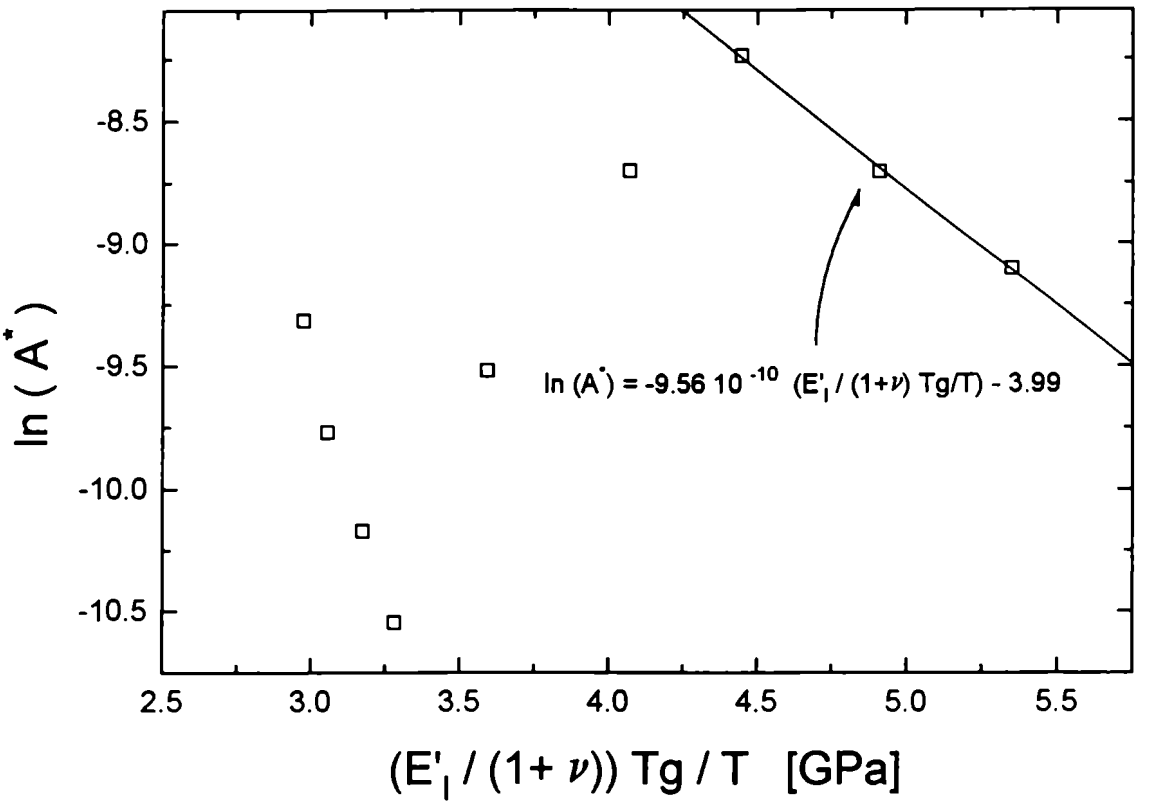


Figura V.12: Dependencia de ln(A*) con la temperatura a través de $(E'_l/(1+\nu))Tg/T$ en PMMA

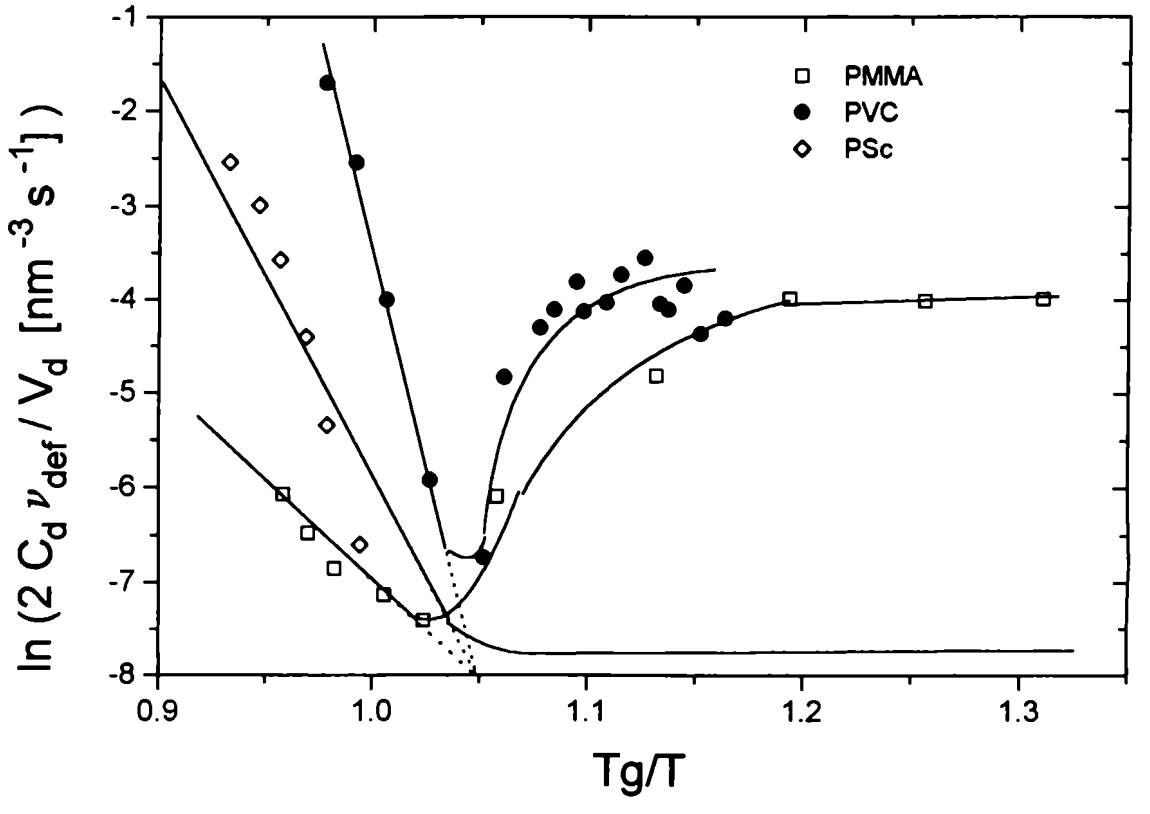


Figura V.13: Dependencia del Término $\ln(2\ C_d\ \nu_{def}\ /\ V_d)$ con la relación Tg/T en los diferentes materiales

Nótese que los valores que toma la concentración de defectos no puede calcularse, ya que, si bien se conoce que el término (ν_{def} / V_d) no depende de la temperatura, su valor no puede evaluarse.

Sin embargo, el resultado de Fig. V.13 es muy interesante, la evolución de C_d con la temperatura es claramente idéntica con la evolución teórica esperada para la relajación estructural de defectos fuera del equilibrio termodinámico cuya concentración inicial es mayor a la de equilibrio termodinámico en **Tg** [39].

Tensión interna

En el modelo propuesto, la hipótesis de una fuerza de fricción del tipo de las tensiones de Peierls permitió describir a la deformación crítica, obtenida directamente de la medición, mediante la ec.(V.22).

En la Fig. IV.13 se mostró la variación de la deformación crítica con la temperatura. De acuerdo a la ec.(V.22) esta dependencia podría deberse sólo a la que presenta el módulo de Poisson. Si bien éstas últimas son pequeñas, su efecto es importante al aparecer éste dentro de un exponente.

Reescribiendo la ec.(V.22), la dependencia de ν con la temperatura a partir de los valores medidos de ϵ_c, resulta:

$$\nu = 1 + \frac{4\pi d}{2b}\left[\ln\left(\frac{\epsilon_c\,(1-\nu_a^2)}{2}\right)\right]^{-1} \qquad \textbf{(V.26)}$$

donde el término $(1-\nu^2)$ es aproximado por $(1-\nu_a^2)$, con ν_a el módulo de Poisson a temperatura ambiente, ya que en la ec.(V.22) actúa como factor pre-exponencial y además ν esta elevado al cuadrado.

La Fig. V.14 muestra los valores obtenidos para el módulo de Poisson aplicando la ec.(V.26), superpuestos con los datos extraídos de la literatura [37]. La superposición se consiguió para **d/2b** = 0.54, es decir, muy cercano al esperado **d/2b** ≈ 0.5.

La calidad del ajuste de los datos de ϵ_c por el modelo teórico propuesto se muestra en la Fig. V.15. Este fue realizado utilizando el valor de **d/2b** obtenido por el proceso de superposición previo y los valores de ν de la literatura. Nótese que la forma funcional de ϵ_c con la temperatura es recuperada completamente.

Los efectos de los tratamientos termomecánicos realizados en el PMMA modifican levemente los valores de los parámetros obtenidos de los ajustes de las curvas de F_{Hc} mediante el modelo de Ree-Eyring (Figs.V.10 y V.11).

La tendencia encontrada para el volumen de activación, vista dentro del modelo propuesto, se interpreta de la siguiente manera: durante la deformación plástica al 3% se realiza en el material cierta textura lo que en principio podría causar un aumento en la separación entre anudamientos y consecuentemente un aumento en el volumen de activación es decir $\mathbf{v_{def}} > \mathbf{v}$. Del mismo modo, si se supone que en el material "como recibido" existe cierta orientación por fabricación, cuando se realiza el recocido ésta desaparece, lo que resulta en un menor valor de λ y **por lo tanto** $\mathbf{v_{rec}} \leq \mathbf{v}$.

Por otro lado, el calculo del número de defectos por unidad de volumen, $\mathbf{C_d/V_d}$, en función de la temperatura no presenta diferencias significativas entre las diferentes muestras ("como recibida", "recocida" y traccionada). Lo que significa que los tratamientos

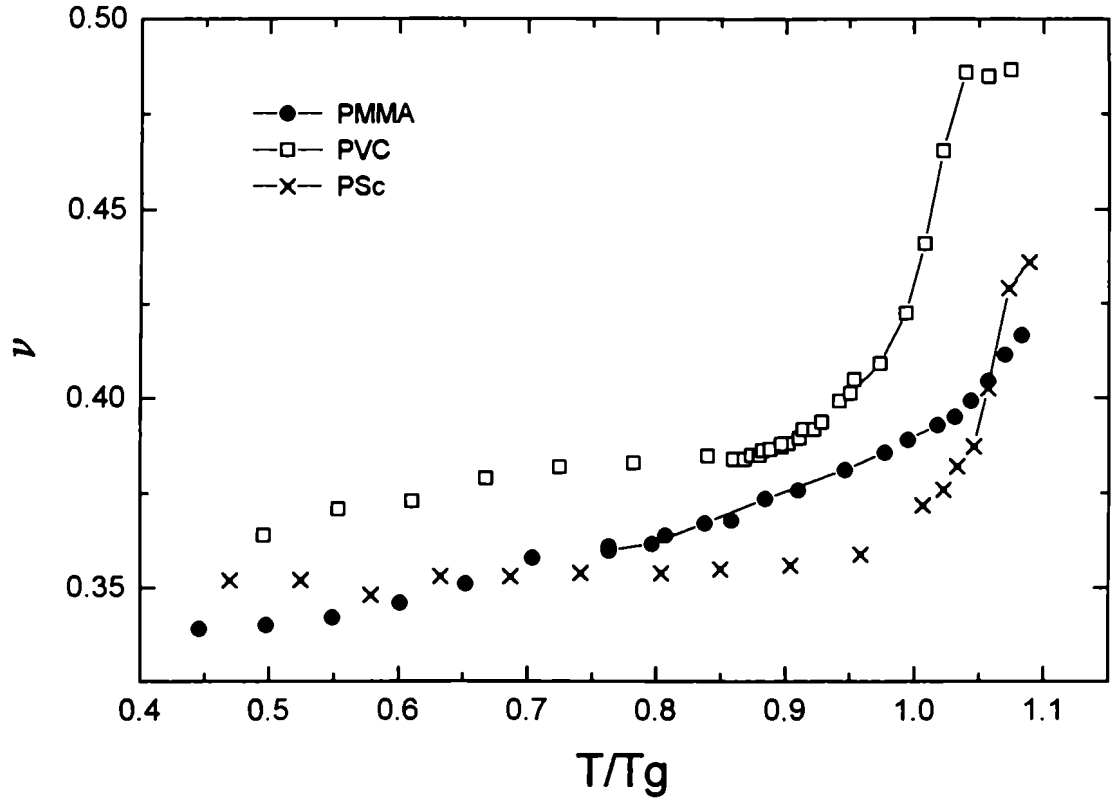


Figura V.14: Comparación entre el modulo de Poisson obtenido a 50 kHz (puntos + línea) y datos de la literatura [37] (puntos)

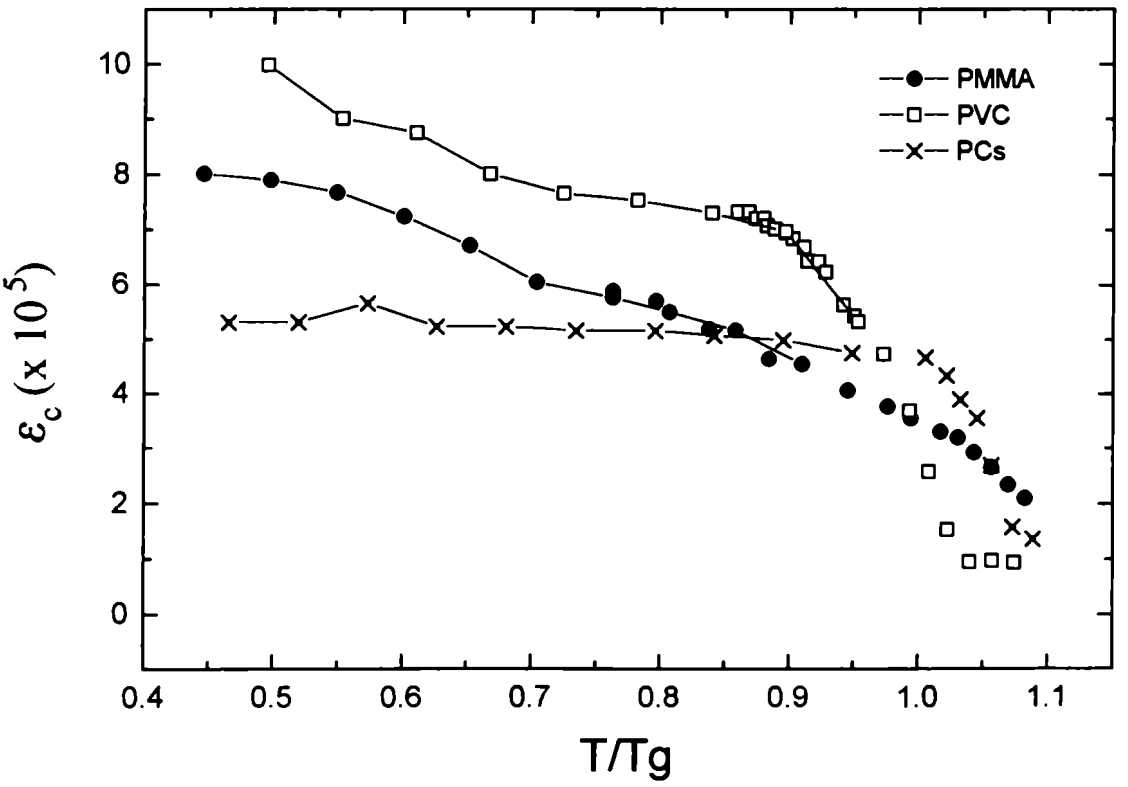


Figura V.15: Comparación entre el ε_c medido a 50 kHz (puntos) y el calculado a partir del módulo de Poisson de la literatura [37] (puntos + líneas)

termomecánicos realizados no modificaron el número de defectos. Este resultado no implica que dichos tratamientos puedan modificar la concentración o volumen de los mismos. Finalmente, las variaciones medidas en el valor de la deformación crítica (Fig. IV.33), siempre dentro del modelo, son atribuibles a pequeñas variaciones en el valor de la relación d/2b. Es decir en el caso del material como recibido d/2b = 0.54, en el del recocido d/2b = 0.53 y en el del traccionado pasa a valer d/2b = 0.55.

b) Aplicación al Poliestireno

Los parámetros moleculares del Poliestireno involucrados en el cálculo del volumen de activación, obtenidos de la literatura siguiendo los procedimientos aplicados al caso del PMMA, son los siguientes:

b	= 0.47 nm	[33]
$\mathbf{b_{et}}$	= 1.69 nm	[33]
$\mathbf{M_o}$	= 35000 g/mol	[33]
$\mathbf{R^2/m}$	= 0.0045 nm2 mol/g	[38 (a)]
m	= 104 g/mol	[38 (b)]

Reemplazando los datos anteriores en la ec.(V.23) el volumen de activación calculado es **v** = 97 nm^3, mientras que el valor medido a la más baja temperatura es **v** = 90 nm^3 como puede observarse de la Fig. V.9 para PSc.

Los datos experimentales indican que la dependencia con la amplitud de deformación aplicada comienza, en este polímero, a **T/Tg** ≈ 1, es decir, a temperaturas del orden de la de equilibrio termo-

dinámico de los defectos. Por ello, no es posible contar con un rango de temperaturas donde C_d permanezca constante para estimar la energía de activación con el gráfico $\ln(A^*)$ vs $\frac{E_I' Tg}{(1+\nu)T}$. Sin embargo, considerando que el PSc tiene una longitud entre dos ligaduras C-C covalentes similar al PMMA, puede suponerse un valor de $\beta \approx 0.1$ nm, calcular la energía de activación, y luego estimar la evolución de C_d con T/Tg a través de la ec.(V.25) como se realizó con el PMMA, empleando en este caso $\nu = 0.354$. La Fig. V.13 muestra ese resultado, la linealidad observada en la evolución de C_d para $T > Tg$ para el caso del PMMA es también aquí obtenida.

La Fig. V.14 muestra los valores obtenidos para la relación de Poisson aplicando la ec.(V.26), superpuestos con los datos extraídos de la literatura [37]. La superposición se consiguió para $d/2b = 0.54$, es decir, idéntico al hallado en PMMA.

El modelo no se aplicó al PSa debido a que en la composición de este material se incluye un 8% de caucho sintético cuya influencia en la malla molecular del PS es desconocida. Es decir, no son claros los valores de los parámetros moleculares involucrados en el modelo.

Modificación del modelo para polímeros con alta densidad de anudamientos.

Los parámetros moleculares del PMMA y PS indican que $\lambda >> b_{et}$ ($\lambda = 12.4$ nm para PMMA y $\lambda = 14.4$ nm para PS aplicando la ec.(V.12)), y la dislocación supera los anudamientos en forma individual (ver Fig. II.8).

Sin embargo pueden existir polímeros donde $\lambda \approx b_{st}$ como es por ejemplo el caso del PVC. En este caso sería imposible la superación individual de los obstáculos ya que la tensión de línea requerida sería mucho mayor que la tensión externa aplicada. Por ello se espera que el mecanismo de deslizamiento consista en la superación de un conjunto de anudamientos tal que la tensión de línea del arco generado sea despreciable, mucho menor que la tensión de Peierls, (Fig. V.16).

Este mecanismo implica la modificación del volumen y de la energía de activación del modelo propuesto previamente. La longitud de la línea de dislocación que supera anudamientos será ahora mayor que la distancia entre ellos, en general podemos suponer una longitud $\lambda' = c\lambda$.

Luego el volumen de activación debería escribirse como

$$v = c\lambda^2 b \qquad \textbf{(V.27)}$$

La energía de activación corresponde ahora a la formación de varios lazos β de radios b_{st}^{i} crecientes cuyo valor máximo es b_{st} (ver Fig. V.16). Una estimación aproximada de esta energía puede realizarse observando que la suma de las áreas de esos lazos es aproximadamente equivalente al área de **c** anudamientos, es decir, la energía de activación puede pensarse como aquella que genera un lazo β con radio b^{*}_{st} tal que su área es equivalente al área de **c** anudamientos. Este cálculo conduce a la relación,

$$c\pi b_{st}^2 = \pi b_{st}^{*\,2} \rightarrow b_{st}^{*} = \sqrt{c}\, b_{st} \qquad \textbf{(V.28)}$$

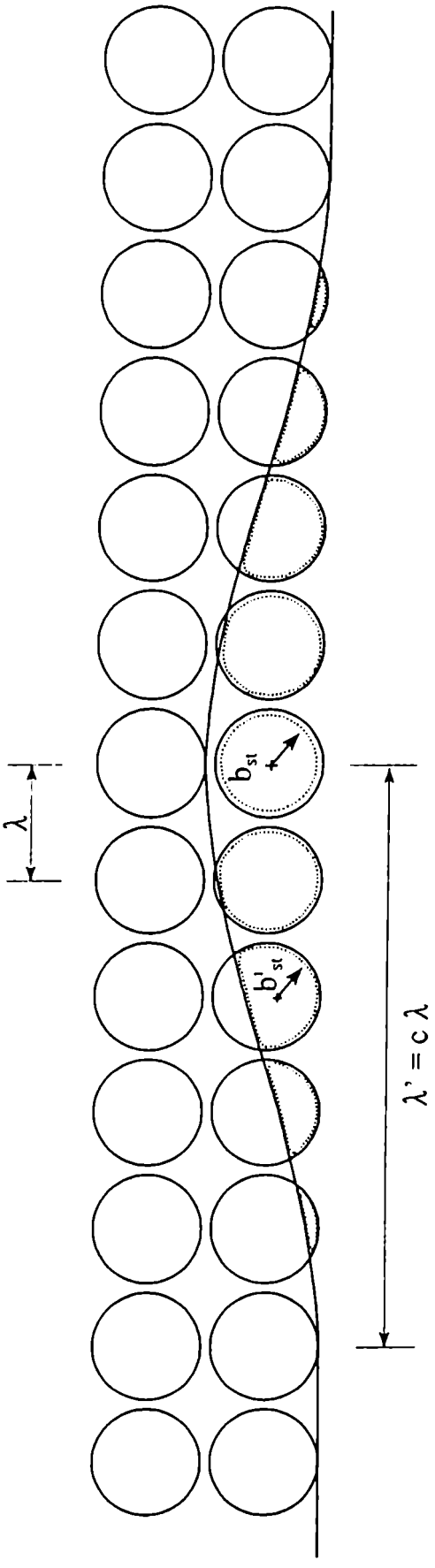


Figura V.16: Mecanismo de superación de los obstáculos en el caso $\lambda \sim b_{st}$

Luego la energía de activación del proceso se debe escribir con la ec.(V.9) usando un radio crítico b^*_{st}, dado por la ec.(V.28), esto es

$$\Delta g = \frac{G\beta^2 \sqrt{c}\, b_{st}}{4} [\ln(\frac{2 \sqrt{c}\, b_{st}}{\beta \sqrt{3}})] \qquad \textbf{(V.29)}$$

Además, el factor $\dot{\epsilon}^*$ de la ec.(V.19) debe modificarse utilizando el volumen de activación dado por la ec.(V.27), es decir:

$$\dot{\epsilon}^* = 2C_d \frac{c\lambda^2 b}{V_d} \nu_{def} \qquad \textbf{(V.30)}$$

Con las modificaciones realizadas al modelo, los parámetros **A** y **a** que resultan del ajuste de los datos experimentales deben ahora escribirse como,

$$A = \left[\frac{\cosh(a\epsilon_c)}{\pi f}\right]\left[\frac{2C_d\, c\lambda^2 b \nu_{def}}{V_d}\right] \exp\left[-\frac{\Delta g}{kT}\right] \qquad \textbf{(V.31)}$$

$$a = \frac{c\lambda^2 b E_I'}{2kT} \qquad \textbf{(V.32)}$$

donde **Δg** esta dado por la ec.(V.29).

Aplicación al PVC

Los parámetros moleculares del Cloruro de Polivinilo involucrados en el cálculo del volumen de activación, obtenidos de la literatura siguiendo los procedimientos aplicados al caso del PMMA, son los siguientes:

b	= 0.294 nm	[33]
b_{st}	= 1.19 nm	[33]
M_c	= 6250 g/mol	[33]
R^2/m	= 0.0062 nm^2 mol/g	[38 (a)]
m	= 62.5 g/mol	[38 (b)]

Reemplazando los datos anteriores en la ec.(V.12) resulta una separación entre anudamientos λ = 6 nm. Un valor de **c** ≈ 8 para la constante de la ec.(V.27) se obtuvo usando el volumen de activación medido a temperatura ambiente, **v** = 80 nm^3 (ver Fig. V.9 para PVC).

La Fig. V.17 muestra el gráfico **ln (A*)** vs $\frac{E_I' Tg}{(1+\nu)T}$ donde se utilizó ν = 0.385 [37].

El resultado que se observa en este gráfico indica que la concentración C_d varía fuertemente para 321 K < **T** < **Tg** siguiendo un comportamiento similar al del PMMA. Por lo tanto, la ec. (V.25) puede aplicarse con C_d constante sólo a T ≤ 321 K. La pendiente de la regresión lineal obtenida en dicho rango, empleando valores β = 0.1 nm y b_{st} = 1,19 nm, ajusta para un valor de **c** ≈ 7.5.

La coincidencia en los valores de **c** que resultan del ajuste del modelo modificado a magnitudes experimentales halladas en forma independiente justifican las hipótesis empleadas.

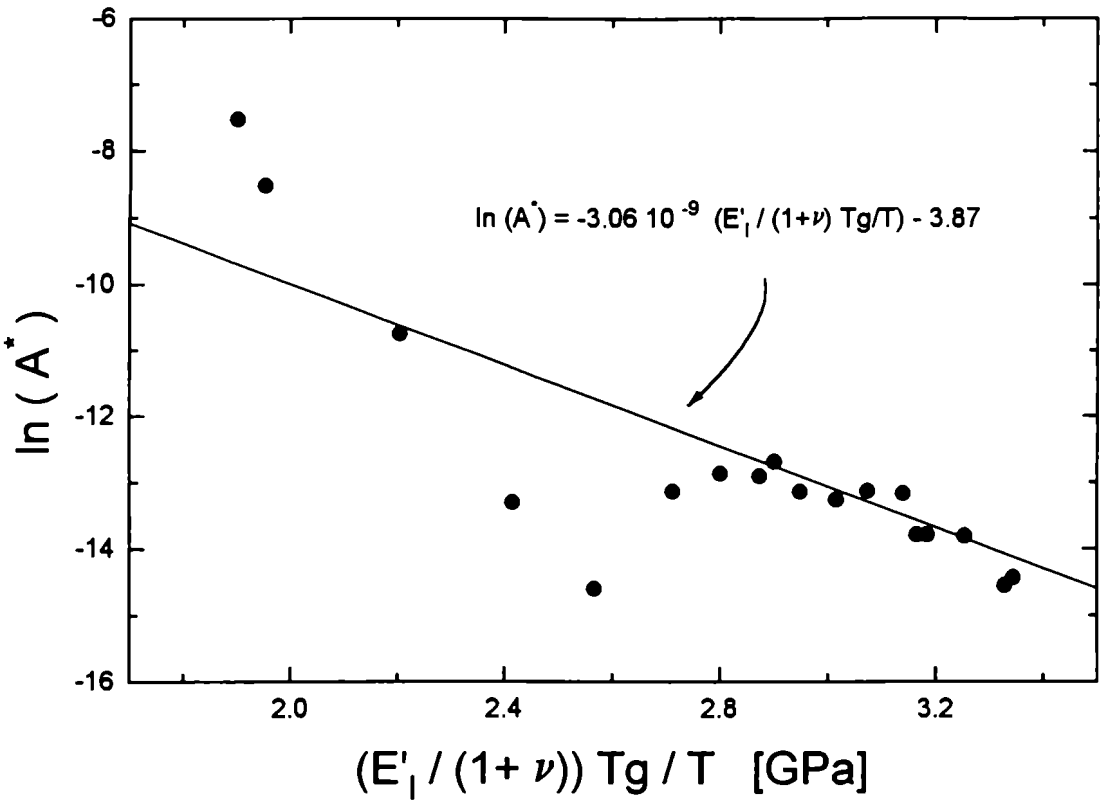


Figura V.17: Dependencia del ln (A^*) con la temperatura, a través del término $E'_I/(1+\nu)$ Tg/T, en PVC

Procediendo en forma similar al caso del PMMA, se obtuvo la forma funcional de la variación del **ln(C_d)** con la relación **T/Tg** (Fig. V.13). Nótese que dicha evolución es del mismo tipo en ambos materiales.

Finalmente, esta modificación del modelo propuesto no afecta a la ec.(V.22) que describe la evolución de la deformación crítica con la temperatura. La Fig. V.14 muestra los valores obtenidos para la relación de Poisson aplicando ec.(V.26), superpuestos con los datos extraídos de la literatura [37]. La superposición se

consiguió para **d/2b** = 0.51, al igual que en los otros materiales el valor obtenido es muy cercano al esperado **d/2b** ≈ 0.5.

V.2 Análisis de la fricción interna independiente de la amplitud de deformación en términos del modelo propuesto.

En el análisis de la ficción interna dependiente de la amplitud de deformación, mediante el modelo propuesto, se observó que los tratamientos termomecánicos no modifican significativamente el número de defectos presentes en la muestra. El objetivo de este punto del trabajo es mostrar que dichos tratamientos lo que modifican es su concentración. Este hecho resultará claro a partir del análisis de las relajaciones estructurales observadas en fricción interna independiente de la amplitud de deformación dado que, de acuerdo a Muzeau y col.[39] éstas se deben a una concentración de defectos diferente de la de equilibrio termodinamico. Para ello, en una primera parte discutiremos cuales de los picos de fricción interna observados se corresponden con relajaciones intrínsecas y cuales con las estructurales. Luego analizaremos estas últimas en términos de la teoría de defectos cuasi-puntuales (ver II.3).

En el PMMA "como recibido" (Fig. IV.17), se observan dos relajaciones, una a T = 431 K, asociada a la relajación α y otra alrededor de los 390 K que desaparece luego de un calentamiento por encima de Tg como lo muestra la Fig.IV.17 lo cual indicaría que

ésta no es una relajación intrínseca del polímero sino mas bien una relajación estructural. Sin embargo, debido a la zona de temperaturas donde se observa, es importante mostrar que no es la relajación β.

Mediciones de fricción interna, realizadas a frecuencias del orden del Hz, para temperaturas entre 200 K y 440 K, muestran en PMMA dos relajaciones, la α y la β. De acuerdo con Heijboer [40 (a)] esta última ocurre, a 1 Hz, a aproximadamente 283 K. La temperatura en la que debería ocurrir a 50 kHz se calcula empleando una ley de Arrhenius [40 (a), 41] o sea:

$$\ln f = \ln \nu_0 - \frac{E_a}{kT_\beta} \qquad \textbf{(V.33)}$$

donde $\mathbf{E_a}$ es la energía de activación del proceso, **k** es la constante de Boltzmann, $\mathbf{T_\beta}$ es la temperatura en el máximo del pico β, **f** es la frecuencia del ensayo y ν_0 es la frecuencia asociada a la vibración molecular. Los antecedentes en PMMA muestran que log ν_0 = 13.5 [40 (a), 41] y $\mathbf{E_a}$ = 73 - 78 kJ/mol [19, 39]. Usando los valores extremos de $\mathbf{E_a}$ en la ecuación (V.33), el máximo de la relajación β a 50 kHz debería encontrarse entre:

$$434\ K < T_\beta < 458\ K \qquad \textbf{(V.34)}$$

El resultado de la inecuación (V.34) indica 2 cosas: a) la relajación β a 50 kHz esta superpuesta con la α y b) el pequeño pico, cuyo máximo se observa a aproximadamente 390 K no puede asociarse con la relajación β, resultado que esta avalado por el hecho de que éste desaparece luego de un calentamiento por encima de **Tg** como puede verse en la Fig. IV.17. Por lo tanto no es una

relajación intrínseca del polímero como lo son la α y la β sino mas bien una relajación estructural o relajación subsidiaria.

Dicha relajación estructural denominada falso α o relajación α' fue observada, alrededor de los 335 K, por varios autores mediante la realización de ensayos dilatométricos en PMMA [42-45]. En particular Villar e Iglesias [45] la encuentran alrededor de los 337 K en el mismo PMMA utilizado en esta tesis. Muzeau y col.[20] muestran que, en la fricción interna, medida a 0.1 Hz, de una muestra de PMMA envejecida a temperatura ambiente durante 722 hs, se observa un pequeño pico entre las relajaciones α y β y asocian ese pico con la relajación α'. Recientemente Muzeau y otros [39] observan que, tanto en el calor específico como en la fricción interna, un envejecimiento a temperatura ambiente provoca una relajación cuya intensidad y posición en temperatura depende del tiempo de envejecimiento. En mediciones de $\mathbf{F_I}$, realizadas a 1 Hz y a 0.1 Hz, encuentran para una muestra que estuvo 2.6 x 10^6 s ($\approx$ 60 días) a 300 K, la relajación α' alrededor de 330 K. Este pico desaparece cuando la temperatura se eleva por encima de los 336 K.

Por lo tanto es plausible pensar que la relajación que se observa en la Fig. IV.17 a 390 K y que desaparece luego de un calentamiento por encima de **Tg**, es la relajación α'. El hecho de que aparezca a temperaturas superiores a la observada por Muzeau y col. [39] es atribuible a que la muestra "como recibida" estuvo a temperatura ambiente por lo menos 120 días.

En el PVC se observa un pequeño pico alrededor de los 315 K, Fig. IV.16, que no se borra por un calentamiento por encima de **Tg**, por lo que debe estar asociado con una relajación intrínseca del

material. Mediciones realizadas a frecuencias de aproximadamente 1 Hz muestran que alrededor de los 210 K se encuentra, en el PVC, la relajación β. Schwarzl [46] encuentra el máximo de la relajación β a una frecuencia de 1 Hz a T_β = 213 K, y reporta una energía de activación para este proceso de 59 kJ/mol. Heijboer [40 (a)] y Struik [41], entre otros, muestran que la relajación β sigue una ley del tipo Arrhenius con $E_a \approx$ 60 kJ/mol y un valor de $\nu_0 = 10^{15}$. Reemplazando estos valores en la ec.(V.33), resulta que la relajación β a 50 kHz debería encontrarse a una temperatura T_β = 305 K. La similitud entre este valor y la temperatura alrededor de la cual se observa la relajación en la Fig. IV.16, indica que este pico se debe a la relajación β.

En este material no se observó la presencia de relajaciones estructurales.

El Poliestireno es, de todos los materiales estudiados, el que muestra mejor la diferencia entre una relajación secundaria intrínseca y relajación estructural o subsidiaria. En el poliestireno cristal, PSc, se observa en 308 K una relajación que no desaparece con las sucesivas mediciones en cambio, alrededor de los 380 K existe una muy pequeña relajación que sí parece borrarse con las sucesivas corridas en temperatura (Fig. IV.23). De acuerdo a Cavaille y col. [47], la relajación β se observa a T_β = 297 K a una frecuencia de **f** = 0.1 Hz y cumple una ley de Arrhenius con una energía de activación de E_a = 80 kJ/mol. Utilizando la ec.(V.33) resulta que la relajación a 50 kHz debería encontrarse a una temperatura T_β = 500 K. Por lo tanto, ninguna de las relajación observadas en la Fig. IV.23 es la β. De acuerdo a Boyer y Turley

[40 (b)] la relajación γ en el poliestireno ocurre alrededor de los 150 K para frecuencias del orden de 1 Hz. En particular Illers y Jenckel [48] la encuentran a **f** = 1 Hz a 153 K. A diferencia de lo que ocurre con el PMMA o el PVC no está explícita en la literatura la relación entre la frecuencia de medición y temperatura del máximo de la relajación γ.

Basándose en que la relajación que se observa, a 50 kHz, alrededor de los 308 K, es una relajación intrínseca del material es plausible suponer que ésta es la relajación γ. De acuerdo con Heijboer [40 (a)], todas las relajaciones secundarias cumplen una ley de Arrhenius. Si se reemplazan en la ec.(V.33) los valores T_γ a 1 Hz y a 50 kHz, la energía de activación del proceso resulta:

$$E_a\ [kJ/mol] = 8.3(\ln(5\ x\ 10^4) - \ln(1))(\frac{1}{153} - \frac{1}{308}) \qquad \textbf{(V.35)}$$

$$E_a = 27.3\ kJ/mol$$

El valor de $\mathbf{E_a}$ encontrado, coincide con las energías de activación obtenidas para la relajación γ obtenidas por otros métodos experimentales. Estas se encuentran entre 29 kJ/mol y 37.5 kJ/mol [40 (b), 48, 49]. El antecedente mas relevante de que el pico que se observa en la Fig. IV.23 a 308 K esta asociado a la relajación γ es el trabajo de Yamamoto y Wada [50] quienes miden para frecuencias entre 50 kHz y 100 kHz. Encuentran un máximo secundario en 308 K y también lo asocian a la relajación γ. Es interesante notar que excepto los datos de Yamamoto y Wada [50] y los presentados en esta tesis, este pico no aparece en la literatura excepto para frecuencias del orden del Hz.

En el caso del poliestireno alto impacto, la relajación γ no se

observa. Esta parece haberse desplazado hacia temperaturas menores ya que la cola de la curva de F_I se levanta a temperatura ambiente (Fig.IV.24). Este efecto es similar al que encuentran Illers y Jenckel [48], para PS lineal (no entrecruzado).

En lo que respecta a la relajación que se observa alrededor de los 380 K, al igual que en el caso del PSc, debe ser pensada como una relajación estructural ya que desaparece por un calentamiento por encima de **Tg**. Comparando las Figs. IV.23 y IV.24 es claro que dicha relajación está mas marcada en el Poliestireno alto impacto que en el cristal. La presencia de relajaciones estructurales en poliestirenos fue observada tanto por Wunderlich [51] como por Petrie [52] en mediciones dilatométricas y por Turley [40 (b)] en mediciones realizadas con un péndulo de torsión.

Aplicación del modelo de defectos cuasi - puntuales

De acuerdo a la teoría de defectos cuasi-puntuales (item II.3) para temperaturas menores a la temperatura de transición vítrea estática, Tg_e, en el caso en que se suponga que $\omega t_{mr} > 1$, la fricción interna puede describirse aproximadamente por la ec:

$$F_I \approx (\omega\, t_{mr})^{-p}\, Sen(\frac{p\pi}{2}) \qquad \textbf{(V.36)}$$

Donde $\omega = 2\pi f$, p es un factor de correlación en el movimiento molecular que varía entre 0 y 1 y t_{mr} esta dado por la ecuación (II.20).

Es decir:

$$t_{mr} = \left(\frac{1}{C_d}\right)^{1/p} \frac{1}{D} \exp\left(\frac{U}{pkT}\right) \qquad \textbf{(V.37)}$$

donde **D** es una constante en nuestro caso y **U** es la energía de activación que interviene en el proceso.

Reemplazando la ec.(V.37) en la ec.(V.36) el logaritmo de la fricción interna en función de temperatura resulta:

$$\ln(F_I) = -p \ln(\frac{\omega}{D'}) + \ln(C_d) - \frac{U}{kT} \qquad \textbf{(V.38)}$$

donde $\mathbf{D' = D\ (Sen(p\pi/2))^{1/p}}$. La Fig. V.18 muestra el $\ln(\mathbf{F_I})$ vs **1/T** para la primera y segunda medición de la muestra "**a**", para **T << Tg**. Donde el subíndice "**a**" indica a la muestra como recibida y los subíndices 2 y 3 ($\mathbf{a_2}$ y $\mathbf{a_3}$) a la segunda y tercer medición de la muestra "**a**"

Nótese que los datos para **T << Tg**, ($\omega \mathbf{t_{mr}} >> \mathbf{1}$), pueden ajustarse por dos rectas paralelas. Es decir existe una única energía de activación y el parámetro que contiene la información de la historia térmica es la ordenada al origen.

Del ajuste de los datos por la ec.(v.38), resulta:

$$U = 10 kJ/mol$$

$$\begin{aligned} -p\ln(\frac{\omega}{D'}) + \ln(C_d) &= 1.131 \quad (en\ a_1,\ primer\ medición) \\ -p\ln(\frac{\omega}{D'}) + \ln(C_d) &= 0{,}997 \quad (en\ a_3,\ tercer\ medición) \end{aligned} \qquad \textbf{(V.39)}$$

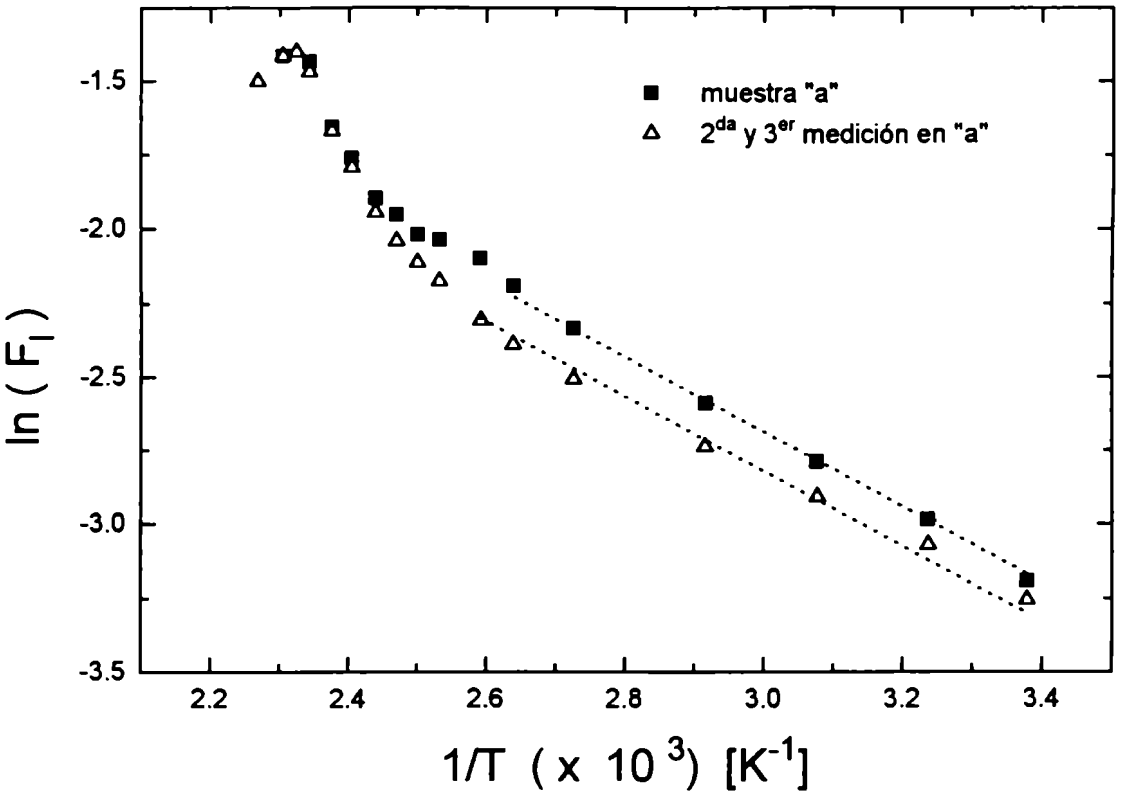


Figura (V.18): Ajuste de los datos de F_I de la muestra "como recibida" por la ec.(V.38) a T<<Tg

La energía de activación obtenida del ajuste es del orden de la que obtienen Gibbs y DiMarzio [53] y luego emplea Robertson [54] como la energía necesaria para que una ligadura pueda rotar. Ésta puede ser entendida como la energía a un proceso de rotación intramolecular al que se refiere la teoría de defectos cuasi-puntuales.

Por otro lado las ordenadas al origen obtenidas en el ajuste si bien no permiten obtener el valor de C_d, muestran que C_d disminuye apreciablemente en la segunda corrida. Es decir la disminución en la fricción interna observada en la segunda medición (Fig. IV.17) se debe a una disminución en la concentración de defectos.

El hecho que, en la muestra "como recibida, a partir del 2do calentamiento no se observen modificaciones en la curva de F_I indica que la concentración de defectos a cada temperatura, encontrada en este caso, es la de equilibrio.

Ahora, se aplicará el análisis realizado en el párrafo anterior a la primer medición de las muestras que recibieron tratamiento termomecánico, es decir: muestra "**a**" (Figura IV.17), muestra "**d**" (Figura IV.18), muestra "**c**" (Figura IV.18) y la muestra "e" (Figura IV.20).

La Fig. V.19 muestra la variación del ln F_I con el inverso de la temperatura, para cada una de las muestras, a $T << Tg$.

Considerando, en todos los casos que la energía de activación es la misma (U = 10 kJ/mol) el $\ln(C_d)$ a menos de una constante ($-p \ln(\omega/D')$) resulta:

$$\begin{aligned} \ln(C_{da}) &= 1.131 + p\ln(\omega/D') \\ \ln(C_{dc}) &= 1.140 + p\ln(\omega/D') \\ \ln(C_{de}) &= 1.170 + p\ln(\omega/D') \\ \ln(C_{dd}) &= 0.997 + p\ln(\omega/D') \end{aligned} \qquad \textbf{(V.40)}$$

donde los subíndices coinciden con la identificación de las

muestras.

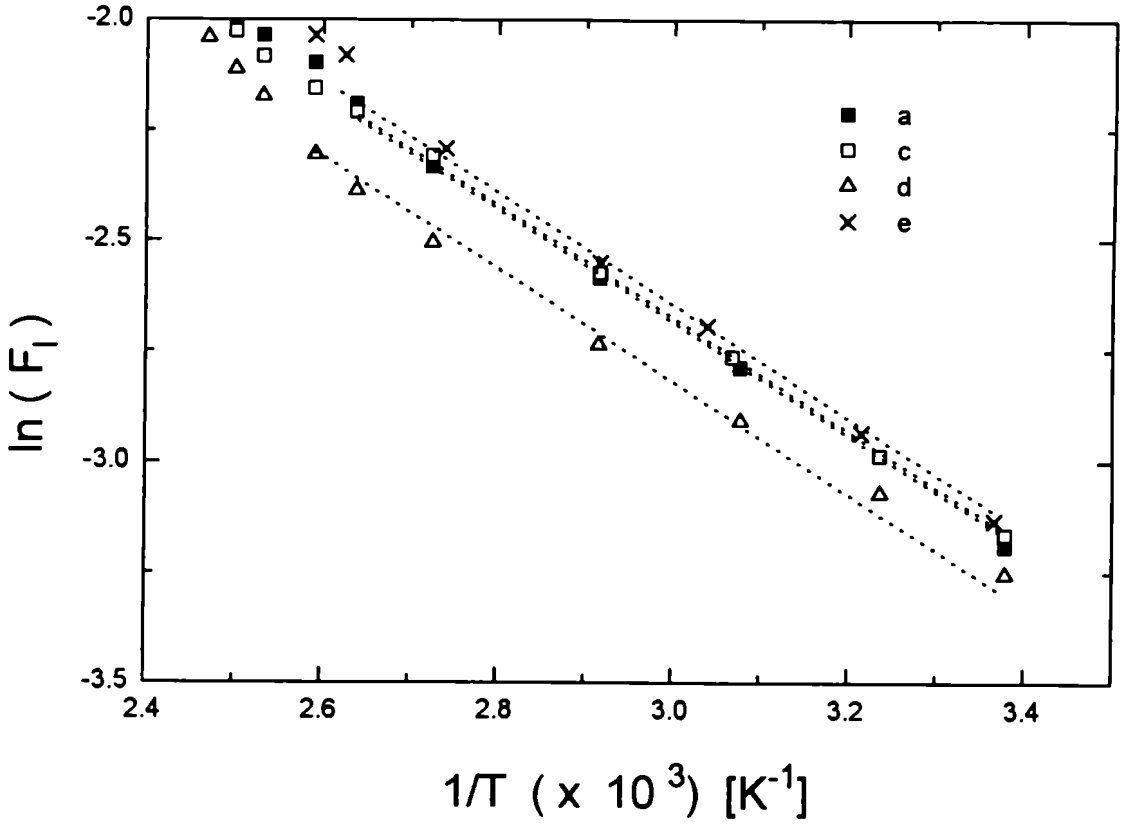


Figura (V.19): Ajuste de los datos de F_I por la ec.(V.38) a T<<Tg

Es interesante aquí, asociar éstos resultados con aquellos obtenidos del estudio de la fricción interna dependiente donde se concluyó que los tratamientos termomecánicos no modificaban significativamente el número **N** de defectos presentes en el material antes del primer ensayo de fricción interna.

Dado que la concentración de defectos se puede escribir (item II.3) como:

$$C_d = N\ V_d \qquad \textbf{(V.41)}$$

al mantenerse **N** ≈ Cte, la variación que se observa en el valor de $\mathbf{C_d}$ es claramente atribuible a una variación en el volumen de los defectos. Así, el recocido disminuye el volumen del defecto mientras que la deformación plástica lo incrementa. Este ultimo hecho está avalado por los resultados de Ouali y col.[18] quienes observan que una deformación plástica del 3% incrementa levemente la concentración de defectos.

Otro efecto interesante puede observarse en estas mismas muestras, también en el primer ensayo de fricción interna, en el rango de temperaturas entre la relajación α' y la α. En las Figuras IV.18 y IV.20 se observa que este rango, en la muestra recocida, se corre hacia temperaturas mayores que aquel de la muestra "como recibida" ("**a**"), mientras que, el corrimiento en la muestra deformada plásticamente ("**e**") es hacia temperaturas menores. La muestra "**c**" (templada desde 413 K) sufre un corrimiento similar a la muestra "**e**" pero de mucho menor magnitud.

Este efecto se puede explicar de la siguiente manera: una variación en $\mathbf{C_d}$, implica una variación en la movilidad molecular y por ende en el coeficiente de difusión de acuerdo con la ecuación [22]:

$$D_{Dif} = \nu_0 \bar{d}^2 C_d \exp(-E_a/kT) \qquad \textbf{(V.42)}$$

donde $\bar{d}^2$ es la distancia promedio durante un proceso elemental de difusión monomérico, (del orden del diámetro de un monómero) y E_a la energía de activación asociada a la relajación α. De acuerdo a Perez y col.[22], el tiempo de relajación característico t_{mr} a T ~ Tg es inversamente proporcional al coeficiente de difusión. Por lo tanto una variación de C_d conduce a una variación inversa en el tiempo de relajación característico, es decir, en la posición del pico α. De acuerdo a los resultados de la fricción interna dependiente de la amplitud de deformación la variación de **N** con la temperatura es similar en las diferentes muestras por lo que es plausible suponer que la relación entre las concentraciones de defectos se mantengan para temperaturas menores a **Tg**. Así las relaciones entre los resultados de la ec.(V.40) muestran las características cualitativas descriptas previamente.

Referencias

1. H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **4**, 283 (1936)
2. D.G. Fotheringham and B.W.Cherry, *J. Mater. Sci.*, **13**, 951, (1978)
3. A.S.Argon, *Phil. Mag.* ,**28**, 839, (1973)
4. A.S.Argon, and M.I. Bessonov, *Phil. Mag.* ,**25**, 917, (1977)
5. "Handboob of Mathematical Functions". Ed. M. Abremowitz y A. Segun, Dever Publications, Inc., New York, (1965).Ed. M. Abremowitz y A. Segun, Dever Publications, Inc., New York, (1965). a) P. Davis, Cap.6, b) F. Oberhettinger, Cap.15.

6. I.S. Gradshteyn y I.M. Ryzhik, "Table of Integrals, Series and Products", Academic Press, New York, (1965)

7. P.B. Bowden and S.Raha, *Phil. Mag.* ,**29**, 149, (1974)

8. E.Pink, H.Back and B.Ortner, *Phys.Stat.Sol. (a)*, **55**, 751, (1979)

9. R.N. Haward y G. Thackray, *Proc. Roy. Soc.* **A 302**, 453, (1968)

10. J.R. White, *J.Mater. Sci.*, **16**, 3249, (1981)

11. E. Pink, *Mater. Sci. Eng.*, **22**, 85, (1976).

12. B. Escaig, *Polymer Eng. Sci.* **24**, 737, (1984).

13. J. Duxbury y I.M. Ward, *J. Mater. Sci.* **22**, 1215 (1987).

14. J.P. Cavrot, J.Houssey, J.M. Lefebre y B. Escaig, *Mater. Sci. Eng.*, **36**, 95 (1978).

15. A.S. Argon, V.V. Bulatov, P.H.Mott, y U.W. Suter, *J.Rheol.* **39(2)**, 377, (1995).

16. F. Povolo y E.B. Hermida, *Journal of Applied Polymer Science*, **58**, 55, (1995).

17. J.H. Mathews en "Numerical methods for mathematics Science and Engineering. Prentice hall iternational, 1992.

18. N.Ouali, M.B.M. Mangion and J.Perez, *Phil. Mag. A*, 67 N°4, 827, (1993).

19. G.Vigier, E.Muzeau, M.B.M.Mangion, J.Taibouet, R. Vassoille y J.Perez. *Materials Science Forum*, **119-121**, 541, (1993).

20. E.Muzeau, J.Y.Cavaille, R.Vassoille, J.Perez y G.P.Johari., *Macromolecules*, **25**, 5108, (1992).

21. J.Y.Cavaille, J.Perez y G.P.Johari. *Physical Review B*, **39**, 2411, (1989).

22. J.Perez. *Revue Phys.Appl.* **21**, 93, (1986).

23. J.Perez, J.Y.Cavaille, S.Etienne and C. Jourdan, *Revue Phys.*

Appl., **23**, 125 (1988).

24. J.Perez, *Polymer*, **29**, 483, (1988)
25. E. Muzeau and J.Perez, *Materials Science Forum* **119-121**, 511, (1993).
26. J.Perez, *Materials Science Forum* **119-121**, 809, (1993).
27. R. Quinson, J.Perez, Y.Germain, J.M.Murraciole, *Polymer*, **36 N°4**, 745, (1995)
28. G. Shoeck, *Phys. Stat. Sol.*, **8**, 499, (1965).
29. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers. Moscow, (1978), (a) Cap.4; (b) Cap.(8).
30. M.Frounchi, R.P.Chaplin y R.P.Burford, *Polymer*, **35, N°14**, 2985 (1994)
31. J.Fridel, "Dislocation", Pergamon Press LTD. (1964), Cap.3.
32. G. Fantozzi, C.Esnouf, W.Benoit y I.G.Ritchie, *Progress in Materials Science*, **27**, 311, (1982).
33. S.M.Ahoroni, *Macromolecules*, **19**, 426, (986).
34. J.R.Fitzpatrick and B.Ellis, "The physics of Glassy Polymers". Ed. R.N.Haward, Appl. Sci. Publ. London (1973). P.142-144.
35. F. Bueche, "Physical Properties of Polymers", Interscience Publishers, john Wiley & Sons, New York, London (1962). (a) Cap.3; (b) Cap.9.
36. J. D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers", John Wiley & Sons, INC. New York, (1980). Cap.9
37. J.T.Seitz, *J.Applied Polymer Science*, **49**, 1331, (1993).
38. Polymer Handbook". Ed. J.Brandrup. E.H. Immergut and W.Mc.Dowell. John Wiley & Sons, New York, 1975. (a) Cap IV; (b) Cap.III.
39. E.Muzeau, G.Vigier, R.Vassoille y J.Perez. *Polymer*, **36**, 611,

(1995).

40. D.J.Meier, "Molecular Basis of Transitions and Relaxations". Ed. Gordon and Breach Science Publishers, New York (1978). (a) J. Heijboer, Pag.75; (b) R.F.Boyer y S.G.Turley, Pag. 333.
41. L.C.E.Struik en "Internal Stresses Dimensional instabilities and Molecular Orientations in Plastics". John Wiley & Sons, (1990). Cap. 3.
42. P.Heydeman y H.D.Guicking. *Kolloid Z.*, **193**, 16, (1963).
43. E.V. Thompson, *J.Polymer Sci.* **A-2,6**, 433, (1968)
44. J.C.Wittmann y A.J.Kovacs,. *J.Polymer Science, C*, **16**, 4443, (1969).
45. J.Villar y M. Iglesias en " Dilatación y Contracción Térmica en Polímeros". Trabajos de Laboratorio 6 y 7. Dto de Física, FCEN,UBA. (1994).
46. F.R. Schwarzl, "Polymer Mechanik". Springer-Verlag, Heidelberg (1990). Cap.6
47. J.Y.Cavaille, C.Jourdan, J.Perez, L.Monnerie y G.P. Johari. *J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **25**, 1235,(1986).
48. K.H.Illers y E.Jenckel, *Journal of Polymer Science*, **41**,528, (1959).
49. A.E. Tonelli, *Macromolecules*, **6**, 682, (1973).
50. K. Yamamoto y Y. Wada, *J. Phys. Soc. Japan,* **12**, 374, (1957)
51. B.Wuderlich y D.M. Bodily, *J. Polymer Sci. C*, **6**, 137, (1964).
52. S.E.B. Petrie, A.C.S. *Polymer Preprints* **15/2**, 336, (1974).
53. J.H. Gibbs y E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373, (1958).
54. R.E. Robertson, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3950, (1966).
55. C.G'Sell, H.Elbari, J.Perez, J.Y.Cavaille y G.P.Johari, *Materials Science and Engineering*, **A110**, 223, (1989).

Apendice 1

Diseño del horno

La potencia necesaria para alcanzar una determinada temperatura en un horno a resistencia eléctrica es una función de la geometría del mismo, de la aislación, del área de la superficie caliente y de las pérdidas del mismo; sin embargo no existe un modelo físico capaz de representar la influencia de cada una de estas variables [1]. Lo único que existe y que permite realizar una estimación de la resistencia a utilizar es una fórmula empírica [1] que, en función de las dimensiones del horno da el valor de la potencia necesaria para que el horno alcance los 1100 °C

$$P = 4.33 \frac{B.D}{E} \tag{1}$$

donde B es la longitud del tubo de Alúmina dentro del de cemento, D es su diámetro y E es el espesor del aislamiento. Con B, D y E en mm, P resulta en Watts.

En la construcción del horno de este trabajo se utilizaron los siguientes valores de B, D y E: B = 300 mm, D = 45 mm y E = 30 mm. De acuerdo a la ec.(1), la potencia eléctrica para alcanzar los 1100 °C resulta P = 1948 W.

Considerando que la tensión de línea es de 220 V la resistencia se estima como:

$$R = \frac{V^2}{1948W} = 25\ \Omega \tag{2}$$

El alambre que se usó para el bobinado fue Nicrome (80 % Ni, 20 % Cr) de 0.5 mm de diámetro debido a su fácil manejo y a que

soporta altas temperatura, mayores a 1000 °C. Este tiene una resistencia específica de 5.65 Ω/m, por lo que se necesitan 4,4 m para obtener la resistencia calculada en la ec.(2). Dado que el diámetro del bobinado es D resulta un largo de espira de 142 mm, es decir se deberían arrollar 31 espiras en el tubo cerámico. Ahora, como la separación entre espiras debe ser un número chico de veces el diámetro del alambre, si se toma por ejemplo, una separación de 2 mm, resultaría una longitud de bobinado de 62 mm.

Los ensayos que se deseaban realizar requerían un plateau no inferior a los 20 mm, 62 mm de longitud total resulta insuficiente. Dado que, las temperaturas máximas de trabajo no iban a superar los 200 °C se podía aumentar considerablemente el valor de resistencia calculado en la ec.(2). Por lo tanto se desidió diseñar el tamaño del arrollamiento en función del plateau y ver si el valor de resistencia que resultaba era razonable.

Como el horno lo utilizaríamos en posición vertical, si hiciéramos el bobinado de paso constante, por efectos de las corrientes convectivas en el interior del tubo se calentaría mas la parte superior. Para reducir este fenómeno y mejorar el gradiente del horno se dividió al tubo en tres secciones y en cada una se realizaron pasos de arrollamiento distintos. Dado que se deseaba un plateau de por lo menos 2 cm la experiencia indicaba que el arrollamiento central debía ser de alrededor de 6 cm al igual que los de los dos extremos. En la zona inferior, se utilizó el paso de arrollamiento menor, una espira cada 1,5 mm, en la zona intermedia, se arrolló con un paso de una vuelta cada 2 mm y en la zona superior de 5,4 cm arrollamos una vuelta cada 2,5 mm. Se utilizaron 11.7 m de alambre resultando R = 66.3 Ω. Para la misma tensión de alimentación del bobinado duplicar la resistencia

implica disminuir a la mitad la potencia. Por lo tanto era esperable que el horno diseñado permita llegar fácilmente a los 300 °C.

La distribución desigual del bobinado se hizo en forma empírica.

La calibración del horno demostró que trabaja perfectamente en el rango de temperaturas deseado.

Referencias

1 B.J. Molinas, G.H. Rubiolo, A.J. de la Torre y J.C. Mastriacovo. "Altas y Bajas Temperaturas en el Laboratorio", Cátedra de Física experimental, Dto. de Física, Univ. Nacional de Rosario. 1982

Apendice 2

Cálculo de la fricción interna dependiente de la amplitud de deformación para diferentes modelos fenomenológicos

La fricción interna de un material que está sometido a una tensión sinusoidal de la forma $\sigma = \sigma_0$ **Sin** ωt se calcula a partir de la expresión general:

$$F_{Hc} = \frac{\Delta W}{2W} = \frac{E_I'}{\sigma_0^2} \int_0^{2\pi/\omega} \sigma \, \dot{\epsilon} \, dt \qquad (1)$$

donde **W** es la máxima energía acumulada, **ΔW** la energía disipada por ciclo, σ_0 es la amplitud máxima de la tensión aplicada y $\dot{\epsilon}$ la velocidad de deformación.

La expresión que toma la fricción interna dependiente de la amplitud de deformación, depende del modo en que se relacionen la velocidad de deformación y la tensión aplicada o sea del modelo fenomenológico elegido.

a) Modelo fenomenológico de Fotheringham y Cherry

En este modelo se considera que para deformaciones mayores a la crítica, la velocidad de deformación con la tensión aplicada, σ, se relacionan mediante la ecuación [1]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^{\bullet} \, [e^{-\Delta H / KT} \, Sinh[a_1(\sigma - \sigma_i)]]^n = \dot{\epsilon}_0^F \, Sinh[a_1(\sigma - \sigma_i)]] \qquad (2)$$

donde $\dot{\epsilon}_0^F = \dot{\epsilon}^* \left[\exp(-\frac{\Delta H}{kT})\right]^n$, $\dot{\epsilon}^*$ es el factor pre-exponencial en la velocidad de deformación, ΔH la entalpía de activación, k la constante de Bolzmann, T la temperatura absoluta y n un parámetro que indica el número de elementos que se mueven en forma simultánea y cooperativa para producir la deformación. $a_1 = v/2kT$ con v el volumen de activación y σ_i es una tensión interna a partir de la cual comienzan los efectos no lineales

Reemplazando esta expresión para la velocidad de deformación en la ec.(1) se obtiene para la fricción interna intrínseca, en función de la máxima amplitud de la deformación aplicada, ϵ_0:

$$F_{Hc} = \frac{4\dot{\epsilon}_0^F}{\epsilon_0\omega} \int_\beta^{\Pi/2} [Sinh(a\ \epsilon_0(Sin(\theta) - Sin(\beta)))]^n\ Sin(\theta)d\theta \qquad (3)$$

donde se consideró que $\sigma_i = E_I'\ \epsilon_c$, $a = a_1\ E_I'$ y $Sin\ (\beta) = \epsilon_i\ /\ \epsilon_0$ es el límite inferior de la ecuación, ya que para tensiones menores que σ_i no hay comportamiento no lineal.

Esta ecuación es resoluble para n impar [2]. Expandiendo en serie de potencias $Sinh^{2n-1}$, considerando las simetrías de la función y teniendo en cuenta que $\sigma_0 > \sigma_i$ el resultado de la ec.(3) es:

$$F_{Hc} = \frac{4\dot{\epsilon}_0^F}{\epsilon_0\omega} \sum_{j=0}^{n-1} (-1)^{n+j-1} \binom{2n-1}{j} \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{[(2(n-j)-1)^{2k+1}\ (a\epsilon_0)^{2k+1}]}{(2k+1)}\ I_k\right] \qquad (4)$$

donde I_k esta dado por:

$$I_k = \int_\beta^{\Pi/2} (Sin(\theta) - Sin(\beta))^{2k+1}\ Sin(\theta)d\theta \qquad (5)$$

Esta integral se resuelve facilmente realizando el cambio de variables **Sin (θ) - Sin (β) = t** e integrando por partes [2]. El resultado es:

$$I_k = \sqrt{2}\ (2k+1)\ (1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_o})^{2k+3/2}\ B(\frac{3}{2},2k+1)\,{}_2F_1(\frac{-1}{2},\frac{3}{2},\ 2k+5/2,\ \frac{1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_o}}{2}) \qquad (6)$$

donde B es la función Beta [3a] y F la Hipergeométrica [3b].

b) Modelo de Ree - Eyring

La relación entre la velocidad de deformación y la tensión aplicada para este modelo no es mas que un caso especial del de Fotheringham y Cherry, o sea, la relación entre ϵ y σ es la ec. (2) con **n** = 1 [4]. El hecho de tomar **n** = 1 tiene la gran ventaja que la ec.(3) es facilmente resoluble y tiene como solución a la forma integral de la función de Bessel modificada de primer orden. De acuerdo con Peguin y col. [5], la fricción interna dependiente de la amplitud de deformación en el modelo de Ree-Eyring toma la la siguiente expresión:

$$F_{Hc} = \frac{2\dot{\epsilon}^{*}}{\epsilon_0 W}\ \exp(-\ \Delta H/KT)\ \cosh(\frac{vE_I'\epsilon_c}{2KT})\ [I_1(\frac{vE_I'\epsilon_0}{2KT})\ -\ I_1(\frac{vE_I'\epsilon_c}{2KT})] \qquad (7)$$

donde I_1 es la forma integral de la función de Bessel modificada de primer orden.

c) Modelo de Argon

La relación tensión velocidad de deformación propuesta por Argon [6,7] es una relación del tipo exponencial en donde la tensión efectiva (σ - σ_i) aparece elevada a la 5/6, o sea:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^{*} \exp(-\frac{\Delta H}{KT})\, e^{[a_1(\sigma-\sigma_i)^{\frac{5}{6}}]} = \dot{\epsilon}_0^{A}\, e^{[a_1(\sigma-\sigma_i)^{\frac{5}{6}}]} \tag{8}$$

Reemplazando esta expresión para la velocidad de deformación en la ec.(1) y desarrollando en serie el término de la forma $\mathbf{e}^{n}$, la fricción interna resulta:

$$F_{Hc} = \frac{4\dot{\epsilon}^{A}}{\epsilon_0 \omega} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a_1\sigma_0)^{nk}}{k!}\; I_k' \tag{9}$$

donde $\dot{\epsilon}_0^{A} = \dot{\epsilon}^{*}\left[\exp(-\frac{\Delta H}{kT})\right]$ y I_k' esta dado por:

$$I_k' = \int_{\beta}^{\Pi/2} (Sin(\theta) - Sin(\beta))^{nk}\, Sin(\theta) d(\theta) \tag{10}$$

El resultado de la integral de la ec.(10) es:

$$\begin{aligned} I_k' &= nk(1+Sin(\beta))^{1/2}(1-Sin(\beta))^{nk+1/2} \\ &B(\frac{3}{2},nk)\,{}_2F_1(-\frac{1}{2},nk,nk+\frac{3}{2},\frac{-1-Sin(\beta)}{1+Sin\beta}) \end{aligned} \tag{11}$$

I_k' se puede reescribir, utilizando las relaciones entre las

funciones hipergeométricas [3b], como:

$$I_k' = \sqrt{2}\, nk(1-Sin(\beta))^{nk+1/2}$$
$$B(\frac{3}{2},nk)\,{}_2F_1(-\frac{1}{2},\frac{3}{2},nk+\frac{3}{2},\frac{1-Sin(\beta)}{2}) \qquad (12)$$

Reemplazando la ec(12) en la ec. (9) considerando **n** = 5/6 y reordenando resulta para la fricción interna en el modelo Argon la siguiente expresión:

$$F_{Hc} = \frac{4\dot{\epsilon}_0^{\,A}}{\epsilon_0\omega}[1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}]^{1/2}\ .$$
$$\sum_{k=0}^{\infty}\frac{[a\epsilon_0(1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0})]^{\frac{5}{6}k}}{(k-1)}\ B(\frac{3}{2},\frac{5}{6}k)\,{}_2F_1(\frac{-1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{6}k+3/2,\frac{1-\frac{\epsilon_c}{\epsilon_0}}{2}) \qquad (13)$$

Referencias

1. D.G. Fotheringham and B.W.Cherry, *J. Mater. Sci.*, **13**, 951, (1978).
2. I.S. Gradshteyn y I.M. Ryzhik, "Table of Integrals, Series and Products", Academic Press, New York, (1965).
3. "Handboob of Mathematical Functions". a) P. Davis, Cap.6, b) F. Oberhettinger, Cap.15. Ed. M. Abramowitz y A. Stegun, Dever Publications, Inc., New York, (1965).
4. H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **4**, 283 (1936).
5. P. Peguin, J. Perez y P. Gobin, Trans. AIME **239**, 438, (1967).
6. A.S.Argon, *Phil. Mag.* ,**28**, 839, (1973).
7. A.S.Argon, and M.I. Bessonov, *Phil. Mag.* ,**25**, 917, (1977).

Agradecimientos

- Al Dr. Francisco Povolo por haber dirigido esta tesis y prestarme toda su colaboración durante el desarrollo de la misma.

- Al Departamento de Física que me permitió desarrollar esta tesis dentro de su ámbito.

- A la Universidad de Buenos Aires por haberme otorgado una Beca durante la cual se desarrollo este trabajo.

- A la Universidad de Buenos Aires (UBACyT), El Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Fundación Antorchas y al Proyecto Multinacional de Tecnología de Materiales (OAS-CNEA), quienes financiaron, parcialmente este trabajo.

- A Élida Hermida quien me apoyó en los primeros pasos de esta tesis.

- A Claudia Matteo, Silvina Cerveny, Gonzalo Benites, Hugo Mosca, Diego Marconi, Pablo Konig y Esteban Camaño por sus infinitas horas de paciencia.

- A Gerardo, mis viejos, y mi hermano, quienes me ayudaron incontables veces y me contuvieron en mis momentos de desesperación

- A Lucas, mi hijo, quien sin quererlo, me cedió impagables horas de su tiempo para que termine esta tesis